No. d'ordre 253 Année 1974

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy BODENNEC

* * * * *

OXYDATION ANODIQUE D'ACIDES CARBOXYLIQUES

(études préparatives - voltampérométrie, chronopotentiométrie)

Soutenue le 8 Juillet 1974

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. A. Laurent Président

J. Huet
M. Porthault
G. Cauquis
} Examinateurs

No. d'ordre 253 Année 1974

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy BODENNEC

* * * * *

OXYDATION ANODIQUE D'ACIDES CARBOXYLIQUES

(études préparatives - voltampérométrie, chronopotentiométrie)

Soutenue le 8 Juillet 1974

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. A. Laurent Président

J. Huet
M. Porthault
G. Cauquis
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président :	M. le Professeur J. BOIDIN
1er Vice-Président :	M. le Professeur R. TOURAINE
2ème Vice-Président :	M. P. PONCET, Maître-Assistant
3ème Vice-Président :	M. C. BADOR, Etudiant
Secrétaire Général :	M. J. RAMBAUD, Administrateur Civil

UNITES d'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE

Unités	Directeurs
U. E. R. Médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U. E. R. Médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U. E. R. Médicale Lyon-Nord	M. le Professeur J. P. GARIN
U. E. R. Médicale Lyon-Sud-Ouest	M. le Professeur J. ROBERT
U. E. R. des Sciences Pharmaceutiques	M. le Professeur M. CARRAZ
U. E. R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur A. MORGON
U. E. R. de Biologie Humaine	M. le Professeur J. C. CZYBA
U. E. R. d'Education Physique et Sportive	M. le Professeur A. MILLON
U. E. R. des Sciences Odontologiques	M. le Professeur R. VINCENT
U. E. R. de Mathématiques	M. le Professeur G. MAURY
U. E. R. de Physique	M. le Professeur R. UZAN
U. E. R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur J. HUET
U. E. R. de Sciences de la Nature	M. le Professeur J. BRUN
U. E. R. de Sciences Physiologiques	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U. E. R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U. E. R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J. H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0035

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A MADAME LAURENT

MAITRE ASSISTANT A L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

A MONSIEUR A. LAURENT

PROFESSEUR A L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

HOMMAGES RESPECTUEUX

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Organique III de Monsieur le Professeur A. LAURENT. Je tiens à lui exprimer ma vive reconnaissance pour m'avoir accepté au nombre de ses chercheurs. Tout en suivant la réalisation de ce travail avec beaucoup de compréhension et de bienveillance, il m'a fait bénéficier de sa compétence et de l'efficacité avec lesquelles il dirige son laboratoire.

Je remercie Monsieur G. CAUQUIS, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de GRENOBLE qui m'a fait l'honneur de venir siéger à ce jury. A cette occasion qu'il me soit permis de lui rendre hommage pour l'enthousiasme scientifique qu'il a mis à la disposition du développement de l'électrochimie organique.

Toute ma gratitude s'adresse également à Monsieur le Professeur M. PORTHAULT aussi bien pour avoir accepté de juger ce travail que pour l'excellent accueil qu'il m'a toujours réservé dans son laboratoire où j'ai pu réaliser certaines expériences décrites dans cette thèse.

Je présente tous mes remerciements à Monsieur le Professeur J. HUET, Directeur de l'U.E.R. de chimie-biochimie pour son acceptation de participer à ce jury.

Ce travail a été dirigé avec efficacité par Madame E. LAURENT. Grâce à une étroite collaboration, j'ai pu bénéficier de son expérience et de ses vastes connaissances. Par son esprit d'analyse critique toujours en éveil, elle m'a enseigné la façon de dégager les faits saillants des problèmes scientifiques. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour l'aide qu'elle m'a apportée et pour le soutien que j'ai toujours trouvé auprès d'elle.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. GORE pour la confiance qu'il m'a accordée dans son service d'enseignement.

Il m'est agréable de remercier tout le personnel technique du Département de Chimie Organique (service de spectrographie de masse, de R.M.N. et de microanalyse) qui de près ou de loin a participé à la réalisation de ce travail.

J'ai aussi le plaisir de remercier Madame E. FAYOLLE et le personnel du service de reproduction de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon pour leur collaboration sympathique et efficace à la réalisation matérielle de cette thèse.

Que tous mes camarades des laboratoires de Chimie organique et analytique trouvent ici le témoignage de mon amitié. Je l'adresse tout particulièrement à Messieurs P. MISON et J.J. BARIEUX pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont constamment prodigués.

SOMMAIRE

1ère PARTIE — Pages

CHAPITRE I - GENERALITES SUR LA REACTION D'OXYDATION DES IONS CARBOXYLATES

I.1 Description du mécanisme d'oxydation

A) Aspect radicalaire 1
B) Aspect ionique 4

I.2 Identification des intermédiaires réactionnels par l'analyse des produits formés

A) Produits de dimérisation..... 7
B) Produits oxygènes(ester et alcool) 7
C) Produits azotés 8

I.3 Influence des conditions expérimentales sur l'orientation radicalaire ou ionique de la réaction

Influence des facteurs expérimentaux 10
Influence des facteurs structuraux 12

CHAPITRE II - OXYDATION DES IONS PHENYLACETATES SUR UNE ANODE DE PLATINE DANS L'ACETONITRILE

II.1 Détermination des conditions expérimentales..... 14

II.2 Analyse des produits isolés 16

II.3 Influence des conditions expérimentales sur la formation des produits 20

CHAPITRE III OXYDATION ANODIQUE DES ACIDES PHENYLACETIQUES DANS L'ACETONITRILE ANHYDRE.

III.1 Détermination des conditions expérimentales 23

III.2 Oxydation sur une anode de platine 24

III.3 Oxydation sur une anode de carbone

A) Rappels bibliographiques 26
B) Analyse des résultats observés sur platine et sur carbone. 28
1°) Etude des carbures de dimérisation 32
2°) Etude des esters et des produits azotés 33

Conclusion 38

CHAPITRE IV - ETUDE DES PRODUITS GAZEUX FORMES DANS L'OXYDATION DES ACIDES PENTANOIQUES SUR PLATINE

IV.1 Introduction 41

IV.2 Exposé des résultats 42

IV.3 Discussion 44

PARITE EXPERIMENTALE ..... 49 à 72

BIBLIOGRAPHIE 73

2ème PARTIE

CHAPITRE I - ETUDE PAR VOLTAMMETRIE DE L'OXYDATION DES IONS CARBOXYLATES

1 - Généralités sur la voltampérométrie 80

2 - Application à l'étude des acides aliphatiques sur platine

a) Vérification des critères de LEVICH 82
b) Détermination des valeurs de n_{app} 86
c) Interprétation des résultats de n 87
d) Voltampérométrie à tension alternative surimposée..... 89
e) Influence du solvant 93
f) Relation entre les valeurs de n et les résultats des électrolyses 96

3 - Oxydation sur une anode de carbone vitreux

a) Généralités..... 98
b) Etude des courbes obtenues 98
c) Détermination des valeurs de n 100

4 - Application à l'étude des ions phénylacétates

A) Anode de platine poli

a) Etude des courbes 103
b) Analyse des résultats 107

B) Anode de carbone vitreux 109

CHAPITRE II - ETUDE PAR CHRONOPOTENTIOMETRIE DE L'OXYDATION ANODIQUE D'IONS CARBOXYLATES

1 - Généralités 111

2 - Application à l'étude des ions carboxylates

a) ion pivalate 112
b) méthyl-2 butanoate 114
c) ion propanoate 117
d) ion isovalérate 117
e) ions phénylacétates 118

CONCLUSION 121

BIBLIOGRAPHIE 123

PARTIE EXPERIMENTALE 126

Notre travail comporte deux parties :

Dans la première partie on décrira l'oxydation électrochimique des acides phénylacétiques dans des conditions opératoires variées. L'analyse des produits obtenus a mis en évidence un comportement nettement différent de celui des acides aliphatiques précédemment étudiés au laboratoire . L'ensemble de ces résultats semble cohérent avec les propriétés attendues pour des carbocations de type benzylique.

Dans la seconde partie, l'étude du mécanisme de l'oxydation anodique des ions carboxylates sera abordée en utilisant les récentes méthodes électrochimiques d'analyse. En particulier la détermination par voltampérométrie du nombre d'électron échangé au cours de la réaction a permis de préciser le chemin réactionnel adopté pour chaque type de structure et de proposer une explication sur l'origine des produits d'électrolyse des acides phénylacétiques. L'influence de la nature de l'anode (carbone ou platine) sera précisée et comparée avec le comportement correspondant des acides pentanoïques.

1ère PARTIE

ELECTROLYSES DES ACIDES PHENYLACETIQUES DANS L'ACETONITRILE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA REACTION D'OXYDATION ANODIQUE DES IONS CARBOXYLATES

L'oxydation anodique des ions carboxylates est connue depuis longtemps puisqu'elle a été appliquée dans de nombreux cas à la synthèse d'hydrocarbures difficilement accessibles par d'autres voies (1-3). Une étude plus complète a montré la complexité de cette réaction qui peut conduire, selon les conditions expérimentales, à la formation de produits ayant une origine soit radicalaire soit ionique.

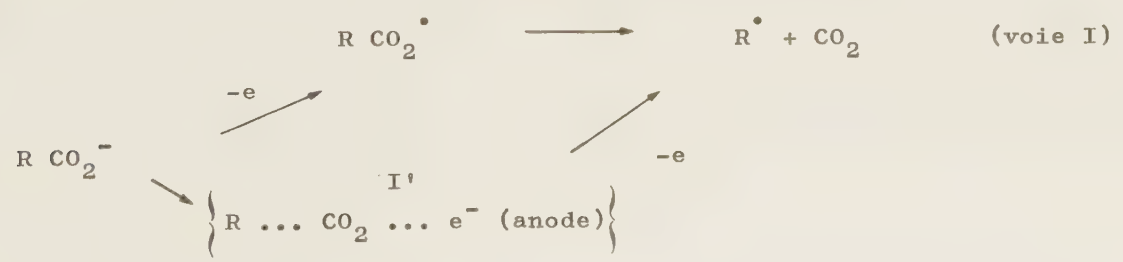
Ce double aspect réactionnel justifie l'intérêt théorique (4,5) et les nombreuses applications en synthèse organique (6,7) qu'elle suscite. Cependant le mécanisme de l'oxydation électrochimique des ions carboxylates n'est pas encore complètement élucidé.

Aussi nous rappellerons dans ce premier chapitre les principaux résultats antérieurs avant d'exposer notre travail.

I.1 - Description des différents aspects de l'oxydation des ions carboxylates.

A - Aspect radicalaire

La plupart des études antérieures sur l'oxydation électrochimique des ions carboxylates concerne le mécanisme de formation des radicaux alkyles qui peut s'expliquer soit par l'existence intermédiaire de radicaux acyloxy (voie I) soit par un processus concerté du type I'.



Relation I

Ce mécanisme est difficile à mettre en évidence car il fait intervenir plusieurs phénomènes de nature différente en particulier des processus de transport des espèces électroactives, de chimisorption et de transfert de charge ; jusqu'à présent, les méthodes électrochimiques employées ne permettent pas d'étudier séparément ces divers processus et de fixer la contribution de chacun d'eux dans la réaction globale.

Plusieurs arguments expérimentaux militent en faveur de l'existence de radicaux $R\text{-}CO_2^{\bullet}$:

- les vitesses d'électrolyse des acides aliphatiques isomères dans des conditions compétitives ne dépendent pas de la structure primaire, secondaire ou tertiaire de l'acide (8). Ce résultat rejette le mécanisme concerté puisqu'il est bien connu que la stabilité du radical alkyle formé devrait se refléter dans l'énergie de l'état de transition I'. Les acides tertiaires devraient s'électrolyser beaucoup plus vite que leurs homologues primaires.

- il existe dans la littérature de nombreux exemples où la stabilité particulière des radicaux carboxylates est reconnue dans l'isolement de composés de cyclisation tel que les coumarines (9,10) ou d'ester résultant d'une transposition du radical acyloxy (9).

La participation de radicaux $RCO_2^{\bullet}$ sera donc acceptée dans le mécanisme de formation des produits d'électrolyse. Par rapport à l'espèce chimique correspondante, caractérisée par un temps de vie très court, on admet que la stabilité particulière de l'entité d'origine électrochimique serait due à l'existence d'une énergie de " chimisorption" provenant de son adsorption à la surface de l'électrode. Ainsi sa décarboxylation ultérieure se traduira par la présence au voisinage immédiat de l'anode de radicaux alkyles. Il existe deux points de vue différents concernant l'évolution de ce radical. Est-il libre ou reste-t-il adsorbé sur l'électrode ?

CONWAY (4,11) considère que les radicaux intervenant dans la réaction de KOLBE sont fortement adsorbés tout au long du processus réactionnel. L'étape de désorption serait une étape importante dans la formation des produits. Cet auteur a évalué, en utilisant la méthode de PAULING, l'énergie de chimisorption des radicaux méthyles sur une anode de platine à 50 Kcal/mole .

EBERSON (12) rejette en partie cette hypothèse en citant des résultats expérimentaux qui militent en faveur de l'existence de radicaux alkyles ayant les principales propriétés des espèces non adsorbées. En effet l'oxydation anodique d'un acide optiquement actif conduit à la formation d'un radical particulier qui peut avoir trois comportements différents :

1°) s'il s'adsorbe immédiatement sur l'électrode, le produit de dupplication se formera avec rétention de configuration.

2°) si le radical subit une rotation de 180° avant de s'adsorber, on observera une inversion.

3°) si le radical n'est pas adsorbé, le produit formé sera racémique.

Expérimentalement, les produits de dimérisation de tous les exemples étudiés sont racémiques. EBERSON a déduit que ce résultat pouvait être une preuve de l'existence de radicaux $R^{\bullet}$ non adsorbés sur l'électrode.

CONWAY (4,13) a refuté cette conclusion en se basant principalement sur les deux arguments suivants :

- puisque la barrière de l'énergie d'activation nécessaire pour provoquer le changement de configuration du radical est très faible (2 à 3 Kcal) il peut se produire sans nécessiter une désorption du radical.

- la surface de platine ne présente pas un aspect uniforme et doit être considérée comme une succession d'aspérités microscopiques. La formation du produit de dimérisation résulterait de la combinaison de deux radicaux adsorbés sur les faces opposées de l'aspérité.

Récemment UTLEY (14) a montré que l'électrolyse des acides optiquement actifs n'était pas un bon critère pour analyser les phénomènes d'adsorption car la racémisation, qui est toujours observée dans les produits finals, pourrait résulter d'un équilibre dynamique adsorption-désorption. L'électrode ne peut pas distinguer les deux configurations possibles des radicaux adsorbés.

Par contre comme le souligne cet auteur l'étude de la répartition des produits de dimérisation stéréoisomères peut apporter des renseignements sur ce problème. Les exemples choisis concernent l'électrolyse des acides possédant la structure cyclohexyle substituée en position 4 par un groupement saturé ou insaturé. En effet, on doit obtenir un mélange de carbures stéréoisomères de configuration a-a, a-e et e-a, e-e dans le rapport statistique 1-2-1 si les radicaux sont libres et selon une distribution au hasard si le phénomène d'adsorption est important. Les résultats obtenus suggèrent que dans le cas des structures saturées, l'adsorption n'est pas un facteur déterminant dans la distribution des produits. Ce phénomène devient important dans le cas de radicaux possédant une insaturation. L'adsorption des molécules aromatiques sur l'anode est bien connue (7). Elle a permis, en particulier, de proposer une base de rationalisation des produits formés dans l'oxydation anodique des hydrocarbures aromatiques (15). Ce phénomène d'adsorption peut avoir une très grande influence dans l'évolution ultérieure du radical $R^{\bullet}$ car il peut faciliter à la fois son passage au stade cationique et modifier l'importance des produits de dismutation par rapport aux produits de dimérisation issus des réactions de KOLBE (relation II).

$$2\,R^{\bullet} \begin{cases} \rightarrow R - R \\ \rightarrow R^{H} + R^{-H} \end{cases} \qquad \text{relation II}$$

Cependant ces hydrocarbures ne sont pas en général les seuls produits obtenus. Selon le solvant d'électrolyse utilisé, il peut se former des éthers, des esters des alcools, des produits azotés dont certains présentent souvent une structure réarrangée du squelette carboné.

En se basant sur l'analogie des produits isolés dans les réactions électrochimiques et de désamination nitreuse ou de solvolyse, WALLING (16) a suggéré que dans les électrolyses les radicaux pouvaient s'oxyder en espèces cationiques.

B - Aspect cationique

Les faits expérimentaux décrits ci-dessous appuient cette hypothèse. En effet :

1°) SKELL (17) a montré par chronopotentiomètrie l'existence de deux étapes distinctes dans l'oxydation anodique du pivalate de cesium. La première étape, contrôlée par le phénomène de diffusion, correspond au passage au stade radicalaire par un échange d'un électron. Le second temps de transition est attribué à l'oxydation en carbocation d'une partie des radicaux produits dans la première étape.

2°) L'étude des produits de la réaction électrochimique montre que le rapport des rendements en produits d'origine cationique et radicalaire augmente dans l'ordre de la facilité d'oxydation du radical en carbocation. Les potentiels d'ionisation des radicaux (déterminés en phase gazeuse) décroissent dans l'ordre : primaire > secondaire > tertiaire (17).

$$R^{\bullet} \longrightarrow R^{+} + e \quad \text{(phase gazeuse)}$$

R	Potentiel d'ionisation (Kcal/mole)
Méthyle	229
Butyl -1	199
Butyl -2	183
Butyl -3	171

3°) L'oxydation anodique des pentanoates alcalins et des organoborates correspondants, conduit à la formation de composés identiques répartis selon une distribution analogue (17,18). Ce résultat doit donc corroborer un même mécanisme réactionnel qui peut s'écrire :

$$R\,CO_2^{-} \xrightarrow[Pt]{-e} R\,CO_2^{\bullet}\,(Pt)$$

$$R\,B(OH)_3^{-} \xrightarrow[Pt]{-e} R\,B(OH)_3^{\bullet}\,(Pt)$$

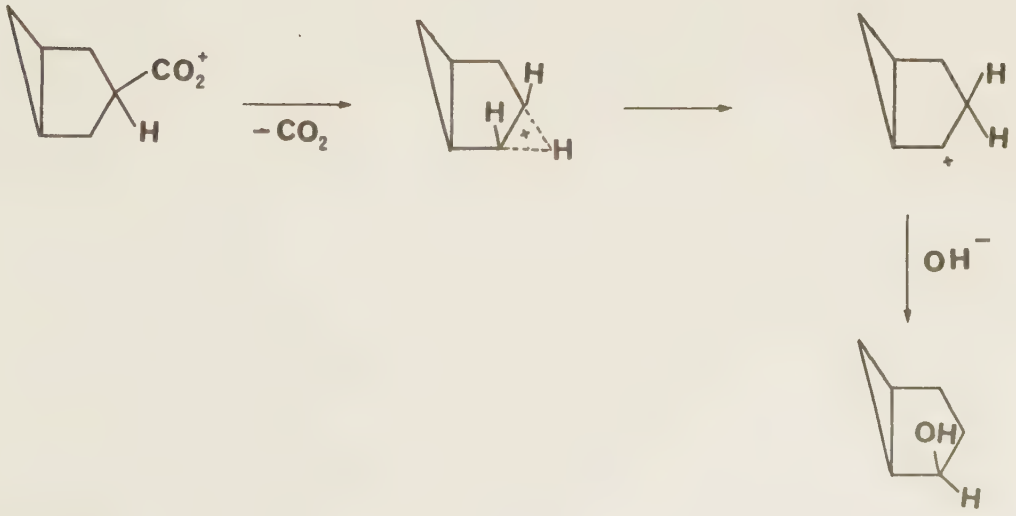
$$R^{\bullet} \xrightarrow{-e} R^{+} \longrightarrow \text{Produits de substitution}$$

$$\downarrow$$

Produits d'élimination

Il semble cependant que dans certains cas, l'existence intermédiaire de l'ion acyloxonium R CO_2^+ (provenant de l'oxydation biélectronique de l'anion carboxylate) puisse mieux expliquer l'aspect stéréochimique des produits d'origine cationique (19,20). C'est le cas par exemple (20) de l'oxydation anodique des acides cis et trans bicyclo (3,1,0) hexane carboxylique -3 dans le milieu eau-pyridine. La répartition des produits isolés dans les électrolyses est comparée avec celle provenant des réactions cationiques de désamination nitreuse et d'acétolyse de tosylates. Les résultats montrent que la stéréochimie des alcools formés dépend du type de réaction étudiée. L'acétolyse des tosylates conduit uniquement à l'acétate possédant la même configuration que le produit de départ. Par contre les réactions d'électrolyse et de désamination nitreuse sont caractérisées par l'isolement d'un mélange de composés d'où il apparaît une similitude dans la composition qualitative et quantitative. L'analogie de comportement de ces deux réactions peut s'expliquer par le mode de formation des carbocations précurseurs. Lorsque le cation conserve un certain degré de liberté (réaction d'électrolyse et de désamination nitreuse) les produits formés reflèteront l'aspect thermodynamique de la réaction. Par contre dans les solvolyses, l'influence prédominante du solvant se traduira par la formation des produits cinétiques, (comportement du carbocation non libre).

Un aspect réactionnel intéressant apparaît dans l'analyse des produits isolés de la réaction d'électrolyse. La majorité des alcools présente une structure transposée. Ce résultat est donc en faveur de leur origine ionique. Le caractère stéréospécifique observé dans la répartition des alcools en isomères cis et trans est considéré dans cette étude (20) comme une conséquence de l'existence d'ions acyloxoniums. En effet, si au cours de l'électrolyse il se formait uniquement un intermédiaire carbocation du type "classique", cette espèce ionique jouerait un rôle identique vis à vis des nucléophiles pour les deux acides isomères (si on admet que l'attaque des ions hydroxyles sur le carbocation s'effectue dans un environnement homogène). Le mécanisme de type concerté ci-dessous, a été proposé pour expliquer la formation de l'alcool par l'intermédiaire d'un ion ponté.

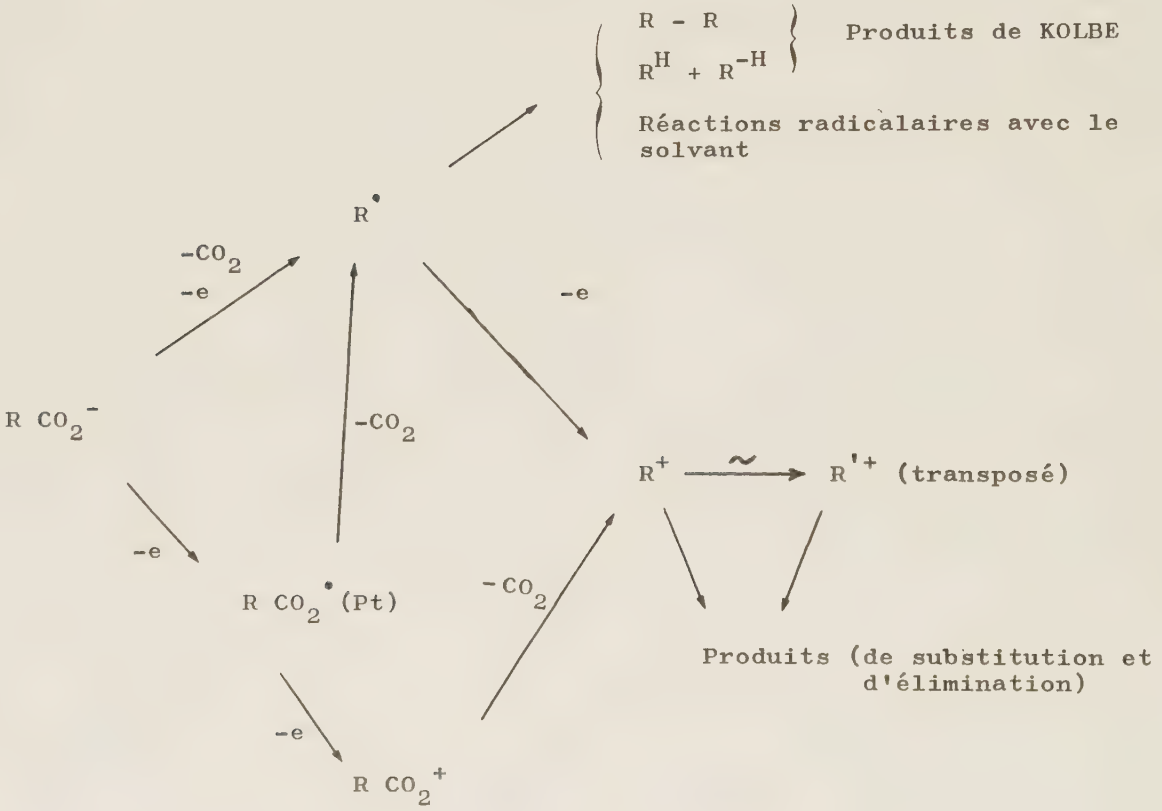


Un résultat supplémentaire en faveur de l'existence transitoire des ions acyloxoniums apparaît également d'après T. SCHONO (19) dans la stéréochimie des produits d'ouverture du cyclopropane lors de l'oxydation anodique de l'acide méthyl-3 phényl-2 cyclopropane carboxylique.

Cependant ces déductions expérimentales ne peuvent constituer une preuve définitive de l'existence d'ions acyloxoniums. On peut en effet envisager que la formation des produits a lieu au voisinage immédiat de l'anode et expliquer la stéréospécificité observée par un contrôle stérique exercé par la surface de l'électrode.

En conclusion on peut résumer par le schéma I ci-dessous les différentes possiblités d'évolution des diverses espèces formées lors de l'oxydation anodique des ions carboxylates.

Schéma I



I.2 - Identification des intermédiaires réactionnels par l'analyse des produits formés.

L'analyse des produits d'électrolyse est la principale méthode utilisée pour connaître la nature radicalaire ou ionique de l'espèce transitoire. Aussi est-il indispensable de préciser les critères d'identification utilisés. Si le solvant d'électrolyse est l'acétonitrile, il se forme trois types de composés :

a) les produits dits de KOLBE : Produits de dimérisation et de dismutation.
b) les produits oxygénés.
c) les produits azotés.

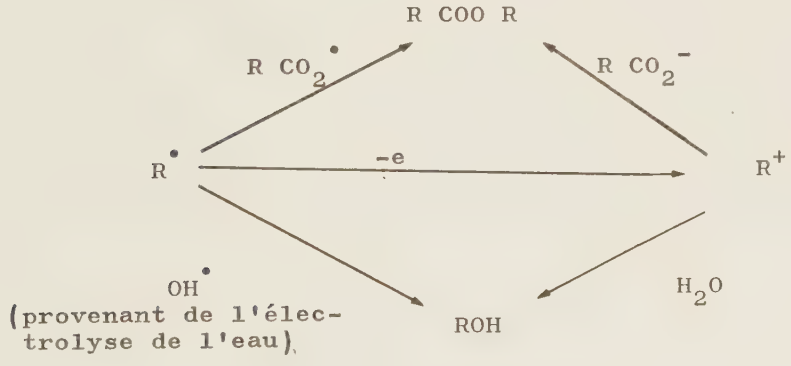
a) Produits de dimérisation

L'origine radicalaire des produits de dimérisation est unanimement reconnue. En effet, on ne connaît pas d'exemples d'obtention d'hydrocarbures présentant une structure transposée même dans le cas des acides possédant le groupe néopentyle ou néo phyle (22,10) bien que ce type de structure se transpose facilement (21) dans les réactions chimiques habituelles.

b) Produits oxygénés (ester et alcool)

Les esters et les alcools peuvent avoir indifféremment une origine radicalaire ou ionique (schéma II).

Schéma II



Nous rappellerons brièvement quelques exemples montrant le caractère souvent compétitif de ces deux voies réactionnelles.

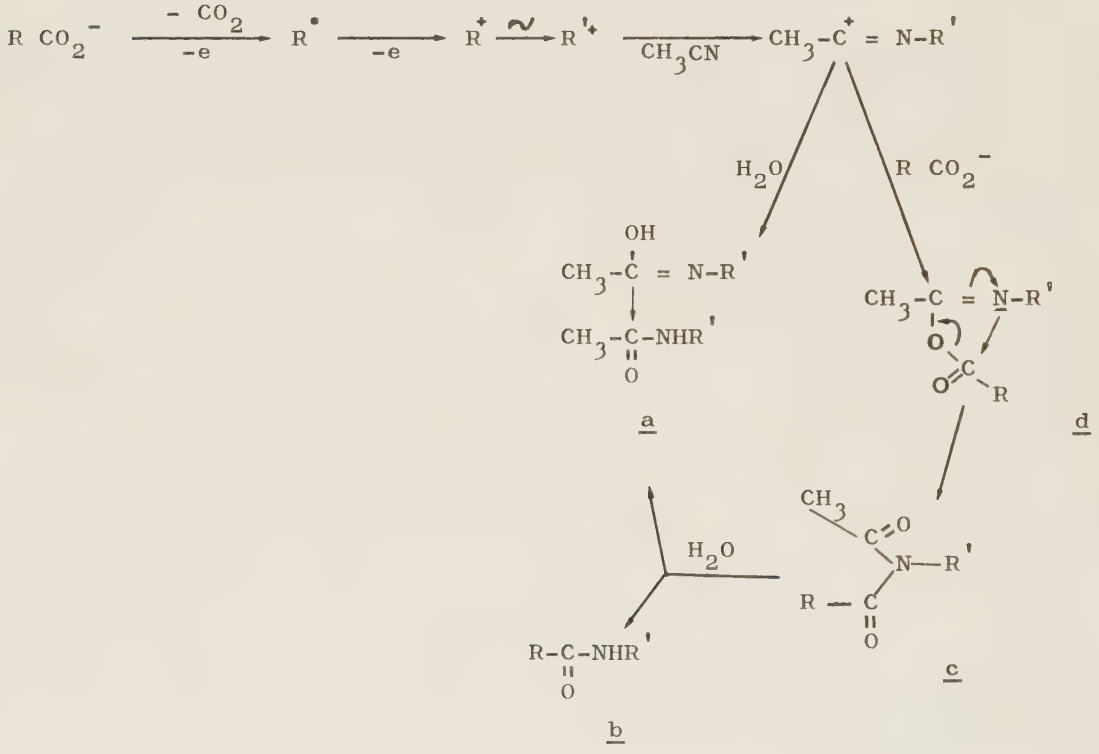
FICHTER (23) a observé la transposition du groupe isobutyle uniquement dans les fractions esters et alcools au cours de l'électrolyse de l'acide isovalérique. Il est à remarquer cependant que la transposition n'apparaît que

sur 20 % des produits oxygénés. Par contre, il ne se forme pas d'ester transposé lors de l'électrolyse dans le méthanol de l'acide diméthyl -3,3 butanoïque (22). Seules les fractions éther et alcène possèdent la structure méthyl -2 butyle caractéristique dans ce cas du carbocation transposé.

c) Produits azotés

Lorsque le solvant d'électrolyse est l'acétonitrile, il a été montré (7,24) dans le cas des acides aliphatiques que les produits formés étaient essentiellement constitués d'amides (a et b) et/ou de N-acylamide (c) dont l'origine cationique est mise en relief dans le schéma réactionnel III ci-dessous.

Schéma III (d'après 24)



Lorsque la carbocation formé est primaire ou secondaire, on observe la formation (totale ou partielle) de composés azotés présentant un groupe alkyle transposé R' fixé à l'azote. L'existence de ces produits d'origine ionique s'explique par l'action sur l'ion nitrilium $CH_3-\overset{+}{C} = N-R$ soit des ions hydroxyles ou de l'eau pour conduire à l'amide a, soit des ions carboxylates pour former l'isoimide d s'isomérisant en composé c. Selon les conditions expérimentales et sa stabilité, ce dernier pourra s'hydrolyser en amides a et b.

Le tableau I illustre l'influence de la teneur en eau dans l'acétonitrile sur les rendements en produits azotés formés lors de l'électrolyse de l'ion pivalate sur une anode de platine.

Tableau I

Influence de la teneur en eau de l'acétonitrile sur les rendements en produits d'électrolyse.

$[H_2O]$ en Mole.l^{-1}	Rendement chimique	Référence
5.10^{-2}	4	(présent travail)
8.10^{-1}	15	(24)
3	60	(24)

Les produits isolés sont essentiellement constitués par le N-tertiobutylacétamide lorsque la concentration en eau est supérieure à 8.10^{-1} M.l^{-1} (24) et par un mélange composé d'anhydride tertiobutylique (57 %) et d'amides : N tertiobutylacétamide (20 %) N-tertiobutylpivalamide (23 %) (partie expérimentale).
L'alcool tertiobutylique est détecté par chromatographie en phase gazeuse uniquement à l'état de trace. MUCK et WILSON (25) ont montré que la teneur en eau dans l'acétonitrile doit être supérieure à 25 % pour observer la formation d'alcool dans l'électrolyse des acides aliphatiques linéaires.
Ce résultat est interprété (25) par une adsorption préférentielle des ions carboxylates et des molécules d'acétonitrile sur l'anode empêchant ainsi la présence de l'eau au niveau de l'électrode.
L'augmentation de la teneur en eau du solvant facilite la dissociation de l'acide ce qui a pour conséquence d'augmenter la conductivité de l'électrolyte. L'oxydation anodique peut ainsi s'effectuer sous un potentiel anodique moins élevé (pour une densité de courant donnée), ceci doit se traduire par une diminution de l'importance des réactions parasites (formation de polymères) et un taux plus élevé d'acide électrolysé.

I.3 - Influence des conditions expérimentales sur l'orientation radicalaire ou ionique de la réaction électrochimique.

Comme dans les autres domaines de la chimie organique, les réactions électrochimiques sont influencées par des facteurs structuraux et expérimentaux. Cependant l'importance des conditions opératoires est plus difficile à définir en électrochimie. Ce fait entraine un obstacle supplémentaire dans les comparaisons avec les réactions chimiques voisines. En effet, en dehors

des variables habituelles (pH, température, solvant, présence d'électrolyte indifférent...) une réaction électrochimique est gouvernée par la nature de l'électrode, par le potentiel anodique appliqué et par les phénomènes d'adsorption et de structure de double couche précédemment évoqués. Le caractère particulier de ce type de réaction réside également dans le fait que le transfert électronique a lieu nécessairement près de l'électrode dans une région où la composition de l'électrolyte peut être différente de celle du sein de la solution. L'influence de ces différents facteurs sera brièvement analysée.

a) Effet du pH

Dans le cas des ions acétates, on constate (26) que la vitesse d'oxydation sur anode de platine dépend de l'acidité de l'électrolyte. Elle atteint une valeur maximale pour un pH voisin de 6. Ce résultat est interprété en admettant une adsorption préférentielle à la surface de l'anode des ions acétates par rapport aux molécules d'acide non dissociées. Cette condition a guidé notre souci d'opérer en présence d'un excès d'acide par rapport aux ions carboxylates. Au cours de l'électrolyse dans le milieu potasse - eau (compartiments non séparés), l'acide est progressivement transformé en sel puisque la réaction cathodique de décharge des ions potassium libérera des ions hydroxyles. Un comportement identique peut être envisagé dans le solvant acétonitrile-eau.

b) Effet du solvant

De nombreuses études ont été faites dans les solvants organiques. Il est admis (27) que le méthanol et le diméthyl formamide favorisent les réactions d'origine radicalaire tandis qu'un mélange eau-pyridine facilite l'oxydation jusqu'au stade carbocation.
D'une façon générale, le choix du solvant dans les études électrochimiques est conditonné par les facteurs suivants : il doit

1°) posséder à la fois un bon pouvoir solubilisant des substances minérales et organiques et une constante diélectrique suffisamment élevée pour assurer la conductibilité de la solution,

2°) ne pas être électroactif dans la zone de potentiel utilisée. L'acétonitrile est le solvant qui réunit au mieux ces qualités (28). Il présente de plus la particularité de réagir sur les carbocations pour conduire ultérieurement à la formation des produits azotés selon une réaction du type RITTER (29).

c) Effet de la nature de l'anode

L'électrolyse des acides organiques en milieu aqueux conduit à un mélange d'espèces radicalaires et ioniques si on utilise une anode en mousse de platine ou en iridium ; l'oxydation sur les métaux tels que l'or, nickel, platine platiné ne provoque qu'un dégagement d'oxygène (27). Les anodes en carbone semblent favoriser le processus cationique comme cela a été montré par KOEHL (30) dans l'étude électrochimique des acides pentanoïques.

En milieu non aqueux, peu d'études ont été réalisées sur l'influence de la nature de l'anode. Les premiers essais semblent indiquer que le choix

du métal de l'électrode est moins critique (27) et que les résultats obtenus sont difficilement généralisables. Aussi ce facteur a attiré toute notre attention et sera étudié en détail au cours de notre travail (chapitre III) .

d) Influence du potentiel anodique

En général, le souci d'effectuer l'électrolyse dans un temps raisonnable impose à l'expérimentateur la nécessité d'utiliser une densité de courant élevée . Cette condition opératoire est directement reliée au potentiel anodique E_A. La vitesse de la réaction électrochimique est mesurée par la densité du courant d'électrolyse. La représentation de $E_A = f(\log i)$ appelée courbes de TAFEL, est une image du comportement électrochimique des ions carboxylates .

Dans le cas de l'oxydation anodique des ions acétates (27,31) sur platine en solution aqueuse, on constate que la courbe $E_A = f(\log i)$ est composée de deux demi droites séparées par une zone de transition (courbe II) Si on effectue l'électrolyse sous un potentiel anodique inférieur à 2,1 V, on observe essentiellement un dégagement d'oxygène dû à l'oxydation de l'eau. Pour une valeur du potentiel supérieure à 2,3 V (appelé potentiel critique) il se forme une couche d'oxyde sur le platine qui inhibe la formation d'oxygène et permet l'électrolyse de l'acide. EBERSON (27) souligne que ce phénomène est caractéristique de l'oxydation anodique des ions carboxylates dans l'eau et dans les solvants anhydres tels que le méthanol ou l'éthylène glycol.

Récemment DUBOIS (32) a expliqué l'allure particulière de la courbe $E = f(\log i)$ dans le cas de l'oxydation des ions acétates en solution aqueuse par l'apparition sur l'anode non d'une couche d'oxyde mais d'un film de polymères hydrophobes du type $(CH_2)_n$ avec $n > 50$. La présence de ce dépôt anodique a été mise en évidence en enregistrant simultanément la courbe de polarisation courant-potentiel et celle de la variation du coefficient de frottement suivant le potentiel appliqué. Cette méthode, appelée Polaromicrotribométrie permet de déceler toute modification de l'état de surface de l'anode au cours de l'électrolyse. Ce phénomène se traduit sur les courbes correspondantes par une augmentation importante du potentiel anodique et une diminution du coefficient de frottement pour la densité du courant d'électrolyse associée au potentiel critique de l'acide étudié.

e) Influence des ions minéraux "externes"

L'addition d'ions minéraux "externes" dans l'électrolyte peut modifier profondément le mécanisme de l'oxydation. Dans certaines conditions (7) les cations Co^{++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Cu^{++}, Pb^{++} peuvent inhiber complètement le processus d'électrolyse tandis que la présence d'anions tel que ClO_4^-, BF_4^-... favorise la formation des carbocations (33).

I.4 - Influence des facteurs structuraux

EBERSON (34) a examiné les facteurs thermodynamiques qui régissent le mécanisme de la formation des ions carboniums. Il en a déduit que ce processus est principalement lié à la valeur du potentiel d'ionisation (P.I) du radical correspondant. Dans ces conditions, la structure de l'acide étudié laisserait présager le mécanisme de son oxydation qui devra se limiter au stade radicalaire si le potentiel de passage $R^{\bullet} \longrightarrow R^{+}$ est supérieur à 8 eV (3). C'est le cas des radicaux primaires tels que méthyle (9,95 eV), éthyle (8,75 eV) isobutyle (8,35 eV). Par contre les acides donnant naissance à des radicaux secondaires ou tertiaires tels que isopropyle (7,9 eV) cyclohexyle (7,6 eV), t. butyle (7,42 eV) s'oxyderaient jusqu'au stade carbocation.

Cette interprétation a été critiquée par CONWAY (4) car elle ne tient pas compte des phénomènes d'adsorption, de solvatation et de structure de la double couche, particuliers aux espèces électrochimiques. L'étude de ces différents paramètres est délicate car leur influence ne peut pas être facilement mise en évidence d'une manière précise par les méthodes habituelles d'analyse.

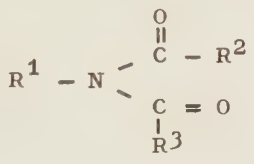
La valeur du potentiel d'ionisation ne semble pas suffisante pour expliquer la nature et la répartition des produits formés dans l'oxydation des ions carboxylates. En particulier, il semble que les conditions expérimentales (nature de l'électrode, solvant utilisé, potentiel appliqué...) soient dans certains cas les facteurs prépondérants sur l'orientation radicalaire ou ionique de la réaction.

Ces rappels bibliographiques ont souligné la complexité des réactions électrochimiques qui se traduit sur le plan de la synthèse par la formation d'une grande variété de produits et sur le plan théorique par une contribution souvent difficile à préciser des nombreux paramètres particuliers à ce domaine. Aussi nous avons axé nos recherches sur un ensemble d'expériences en vue de montrer l'influence des conditions opératoires et des facteurs structuraux sur la nature et la répartition des produits isolés.

CHAPITRE II

OXYDATION DES IONS PHENYLACETATES SUR UNE ANODE DE PLATINE DANS L'ACETONITRILE

Dans la suite des travaux développés au laboratoire (24,36) nous avons entrepris l'électrolyse des ions phénylacétates dans l'acétonitrile. Cette étude nous a paru intéressante sur le plan synthèse par son application éventuelle à l'obtention de N-acylamides avec $R^2 = CH_3$.



et sur le plan réactionnel.

1°) Sur le plan synthèse :

Il existe actuellement plusieurs voies d'accès aux N-acylamides mais aucune ne présente un caractère général. On peut citer par exemple :

- l'action d'un anhydride d'acide sur un amide (réaction de DUNN (37) conduit uniquement à des composés possédant deux svbstituants acyles ($R^2 = R^3$) identiques.

- on peut obtenir des structures ayant les groupes R^2 et R^3 différents en faisant réagir un acide carboxylique sur le chlorure d'imidoyle. Cette réaction n'est cependant applicable que si le groupe R^1 fixé sur l'azote est aromatique (38-40).

En dehors de quelques méthodes particulières : action des anhydrides d'acides (41) ou de l'acétate d'isopropényle sur certains amides (42), il paraît impossible d'obtenir par voie chimique des N-acylamides portant des groupes R^1 et R^2 différents et à plus forte raison $R^1 \neq R^2 \neq R^3$.

Par oxydation anodique des acides aliphatiques, on a pu préparer (35,36) de tels composés dans le cas où R^1 et R^2 possèdent une structure secondaire et $R^3 = CH_3$.
On peut s'attendre, ainsi, à accéder à des structures où R^1 et R^2 seront des groupes benzyle ou benzhydryle.

2°) Sur le plan réactionnel :

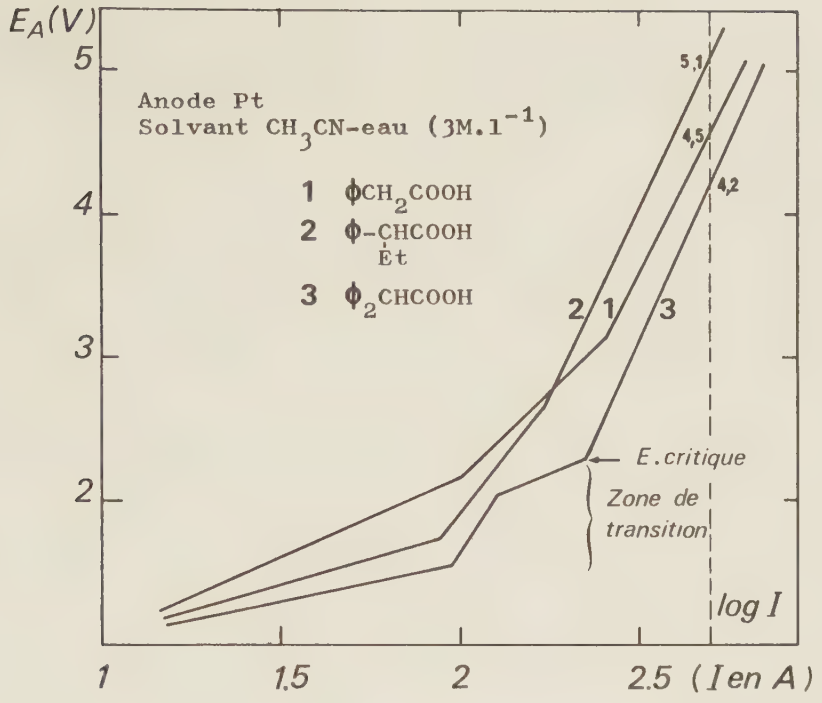
L'oxydation électrochimique des acides aliphatiques (35) est caractérisée par, l'importance des produits azotés. La présence du noyau aromatique entraînera-t-elle une compétition plus marquée entre les voies radicalaires et ioniques de la réaction d'électrolyse ? L'augmentation progressive de la stabilité du carbocation benzylique, lorsque l'on passe de la structure benzyl à la structure triphénylméthyle, se traduira-t-elle par une modification correspondante de la réactivité du carbocation envers les nucléophiles ? (43). Les expériences que nous présentons dans ce chapitre ont pour but de répondre à ces questions.

II.1 - DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Une étude préalable effectuée sur l'acide pivalique (tableau I page) a montré la nécessité d'opérer en milieu hydroorganique si on souhaite obtenir un rendement chimique convenable. Aussi, nous avons initialement adopté les conditions opératoires suivantes (24) : électrodes de platine, milieu acétonitrile-eau ($3M.l^{-1}$), acidité voisine de pH 6 (obtenue en neutralisant le tiers de l'acide par la potasse), compartiments électrolytiques non séparés. Le courant d'électrolyse I doit être une fonction simple du potentiel anodique E_A (si on utilise la même anode). Ce potentiel sera défini (sauf indications contraires) par rapport au système de référence Ag/Ag^+ $10^{-2}M$ (28) dans toute la suite de notre travail. On obtient une image représentative de la courbe d'établissement du courant I suivant le potentiel appliqué E_A par l'expression $E_A = f(\log I)$. L'étude de cette relation peut apporter des informations sur le mécanisme d'électrolyse et définir nos conditions expérimentales.

Interprétation des courbes $E = f(\log I)$:

On peut schématiser l'allure des courbes d'oxydation des ions phénylacétates (courbes II-1) par deux droites principales séparées par une région dite de transition. Par analogie aux résultats précédemment admis (27,44) dans le cas des ions acétates où le même phénomène est observé, on peut interpréter les différentes parties de la courbe de la manière suivante :



Courbes II.1 Etude de $E_A = f(\log I)$

En partant de l'origine des potentiels, on définit une portion linéaire attribuée d'après EBERSON (27) et FLEICHMAN (44) à l'électrolyse de l'eau comme en témoigne le dégagement d'oxygène jusqu'à un potentiel voisin de 2 volts. Acette valeur le potentiel anodique augmente brusquement pour atteindre une autre portion linéaire où on n'observe plus de dégagement d'oxygène mais presque exclusivement la formation des produits de KOLBE. Ce changement de mécanisme se traduit par une cassure de la courbe E = f(log I) pour un potentiel anodique appelé "potentiel critique" caractéristique de l'acide étudié dans les conditions opératoires envisagées. On admet (27,44) qu'à partir de ce potentiel l'adsorption des espèces carboxylates sur l'anode supprime presque complètement l'électrolyse de l'eau. Cette réaction se produit normalement à un potentiel nettement inférieur. Le tableau II.1 indique les valeurs des potentiels critiques déduites du tracé des courbes E = f(log I).

Tableau II.1

Détermination des potentiels critiques des acides phénylacétiques

$R\ CO_2^-$ R=	Potentiel critique (V)
CH_3 —	3,3
ϕ–CH_2 —	3,1
ϕ–CH(Et) —	2,8
ϕ_2 CH —	2,2

On peut déduire de ces déterminations les informations suivantes :

1°) Le potentiel anodique E_A doit être porté à une valeur relativement élevée pour éviter l'oxydation concurrente de l'eau et permettre la décharge des ions carboxylates. On note une décroissance des potentiels critiques avec l'augmentation de la substitution dans l'ordre CH_3 COOH > ϕ CH_2 COOH > ϕ_2 CH COOH .

2°) L'ion diphénylacétate présente un comportement particulier. La courbe d'établissement du courant apparaît dans sa zone de transition sous une forme qui semble témoigner l'existence d'un mécanisme complexe. Il sera donc intéressant d'étudier l'oxydation de cet ion dans l'intervalle $1,6 < E_A < 2,3V$ afin de déterminer l'influence éventuelle du potentiel sur la formation des produits d'oxydation de l'acide. Dans ce but nous comparerons les résultats des électrolyses préparatives effectuées sous les potentiels anodiques de 2V et 4,2V.

3°) Les valeurs des potentiels critiques définies dans le tableau II.1 ne permettent pas de préciser si l'oxydation des ions carboxylates se limite au stade radicalaire ou évolue jusqu'au carbocation correspondant.
On peut prévoir que dans les conditions opératoires utilisées on est à un potentiel anodique suffisant pour oxyder les ions carboxylates au stade cationique. En effet les radicaux benzyles étudiés ont un potentiel d'ionisation voisin de celui du radical tertio-butyle (PI = 7,42eV) qui est caractérisé par sa facilité d'oxydation.
Dans cette série la seule valeur connue du potentiel d'oxydation des radicaux benzyliques concerne le radical triphénylméthyle. La valeur du potentiel de demi vague voltampérométrique ($E_{1/2}$ = 0,27 Volt/E.C.S.) est déterminée à partir de la réduction électrochimique du carbocation correspondant (le critère de reversibilité ayant été établi (46)).

II.2 - ANALYSE DES PRODUITS ISOLES DE L'ELECTROLYSE DES ACIDES PHENYLACETIQUES

Les électrolyses des acides présentés dans le tableau II.2 sont effectuées avec une anode de platine, dans le milieu acétonitrile-eau, sous une

intensité initiale de 0,5 A. Le potentiel anodique est fixé pour chaque produit à la valeur indiquée dans le tableau. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode est voisine de 20 volts. L'expérience est arrêtée lorsque l'intensité tombe au dizième de sa valeur initiale ce qui correspond approximativement à deux Faradays par mole d'acide introduit (mesures coulométriques).

Les produits formés dans les électrolyses sont séparés par chromatographie sur colonne de silice après traitement chimique du brut réactionnel (partie expérimentale). Leur répartition est rapportée en pourcentage relatif de chaque composé (exprimé en mole). Le rendement chimique est défini par le rapport entre le nombre de mole de produits isolés et d'acide électrolysé.

1°) Exposé des résultats.

La répartition des produits formés au cours de l'électrolyse semble souligner le comportement particulier de chaque ion carboxylate.

- L'oxydation de l'ion phénylacétate permet d'isoler le N-acylamide 4 (15%) et l'amide 5 (50%) comme produits d'addition sur l'acétonitrile en plus des composés non azotés tels que le diphényl-1,2 éthane 1 (5%), le phénylacétate de benzyle 2 (7%) et l'alcool benzylique 3 (23%).
A l'exception du N-acylamide 4, ces produits avaient été précédemment observés par WILSHIRE (48), WEEDOM(49) et KORNPROBST (35). Aucun de ces auteurs ne signale la présence de toluène susceptible de se former dans une réaction radicalaire du type :

$$\phi\ CH_2^{\bullet} + H_2O \text{ ou } CH_3CN \longrightarrow \phi\ CH_3$$

Ce carbure n'a pas été détecté par chromatographie en phase gazeuse du brut réactionnel. Le faible rendement constaté s'explique par l'importance dans ce cas des produits de polymérisation.

- L'ion phényl-2 butyrate présente, malgré sa structure secondaire, un comportement électrochimique très proche de celui de l'ion phénylacétate. On observe principalement la formation de produits azotés associés à des fractions comparables d'hydrocarbure , d'ester et d'alcool.

- Il existe une certaine analogie dans la répartition des produits d'électrolyse des acides phényl-2 méthyl-2 propanoïque et diphényl acétique. On constate que la diminution des amides (23 et 3%) est associée à une augmentation correspondante de la fraction alcool (52 et 76%).
Cet aspect réactionnel apparaît encore plus nettement pour les ions triphénylacétates [alcool 12 (97%) et le péroxyde d'hexaphényléthane 11 (3%)].
La formation de cétone dans le cas des structures phényléthyle et benzhydryle peut s'expliquer soit directement à partir du radical soit comme le produit principal d'oxydation ultérieure de l'alcool correspondant. Nous discuterons de ce point dans le chapitre III.

Tableau II-2

Electrolyse des acides phénylacétiques dans le milieu acétonitrile-eau
Anode de platine

R COOH R=	E_A (V)	Rdt. chimique (%)	R-R	R-C-OR (O)	ROH	Cétone	R-N(COR)(COCH$_3$)	RNHCOCH$_3$	R-NHCOR	Référence
O-CH$_2$-	4,5	15	5,4 (1)	6,7 (2)	23,2 (3)	0	15,3 (4)	49,4 (5)	0	exp N°1
O-CH-Et	5,1	50	13,1	6	13,4	13,9	17	13	23,6	(35)
O-C-CH$_3$ (CH$_3$)		48	18	7,5	51,6	0	0	16	6,9	(35)
O$_2$CH -	4,2	40	2,2 (6)	2,1 (7)	76,2 (8)	16 (9)	0	3,5 (10)	0	exp N°2
O$_3$C -	3	30	3 (11)	0	97 (12)					exp N°3

Les valeurs des potentiels anodiqes E_A correspondent à l'ordonnée des courbes $E_A = f(\log I)$ pour une intensité de 0,5 A.

2°) Discussions sur les résultats obtenus.

L'analyse des résultats expérimentaux présentés dans le tableau II- appelle les remarques suivantes :

a) On constate que les fractions ester et carbure ne sont pas importantes. Les produits principaux sont constitués par les alcools et les composés azotés. Il est intéressant de noter l'importance des alcools puisqu'une étude dans le même milieu réactionnel n'avait pas permis de déceler leur existence en série aliphatique (24). Lors de l'oxydation des ions pentanoates, MUCK (25) a constaté que la teneur en eau dans l'acétonitrile devait être supérieure à 25 % pour détecter la présence de butanol parmi les produits d'électrolyse, ce résultat étant interprété par une adsorption préférentielle des ions carboxylates sur l'anode empêchant ainsi l'approche des molécules d'eau au voisinage de l'électrode.

b) Il existe une certaine ambiguité en ce qui concerne l'origine de l'éthyl phényl cétone et de la benzophénone formées dans l'électrolyse des acides phényl-2 butyrique et diphénylacétique. D'après SKELL (50) les produits carbonylés peuvent résulter soit de l'action du radical correspondant sur l'oxygène formé pendant la période transitoire (qui précède l'oxydation des ions carboxylates) soit de l'électrolyse de l'alcool.Les travaux récents de MILLER (51) et nos résultats sur l'oxydation électrochimique du diphényl méthanol (Exp20) nous incitent à considérer la cétone comme le produit d'oxydation de l'alcool.

c) L'absence de produits azotés lors de l'étude des acides di et triphénylacétiques ne peut pas être interpréter comme une conséquence de la difficulté de formation du carbocation à partir du radical correspondant puisque ces structures présentent par rapport aux acides aliphatiques une plus grande facilité d'oxydation. Leur inertie chimique vis à vis de l'acétonitrile doit être recherchée dans la stabilité remarquable de ces carbocations. De nombreux exemples relatifs à la réaction de RITTER (29) illustrent la corrélation stabilité-réactivité du carbocation envers les nitriles. Les faibles proportions en amide observées dans le cas des cations benzyliques tertiaires sont attribuées à ce facteur. En effet, si ces cations sont déstabilisés par l'effet inductif du chlore, l'amide est obtenue avec un excellent rendement. C'est le cas par exemple de la structure $\phi\text{-}\overset{\overset{+}{|}}{\underset{|}{C}}\text{-}CH_2Cl$ (52).
CH_3

On observe également lors de l'électrolyse des acides cyano-4 diméthyl-2,2 butyrique (53) et alkoxy carboxyliques (54) qu'un carbocation particulièrement stabilisé réagit difficilement sur l'acétonitrile.

d) Plusieurs indices militent en faveur d'une origine cationique des alcools.
Si on néglige les fractions ester et carbure, on constate que le rapport alcool + cétone / produits azotés évolue selon la stabilité croissante du cation benzylique engendré (tableau II-3).

Tableau II.3

Evolution des proportions relatives d'alcool et d'amides

R COOH R=	ϕCH_2-	$\phi-\underset{Et}{\underset{\mid}{CH}}-$	$\phi-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{C}}-CH_3$	ϕ_2CH-	ϕ_3C-
$A = \frac{\text{Alcool + cétone}}{\text{Produits azotés}}$	0,36	0,51	2,26	26,3	100

Comme les produits azotés ont une origine ionique, on peut éventuellement postuler pour les alcools le même précurseur qui selon les conditions expérimentales et de stabilité réagirait sur l'acétonitrile ou sur l'eau. L'évolution croissante du rapport A avec la stabilité du carbocation est en accord avec l'aspect classique du comportement de ces intermédiaires réactionnels. Il est en effet bien connu que stabilité et réactivité sont deux propriétés qui varient en sens opposé. L'eau étant meilleur nucléophile que l'acétonitrile, la formation d'alcool sera favorisée avec les carbocations les plus stables. Mais si on admet l'origine cationique des alcools, il restera à expliquer les différences de comportement entre cations aliphatiques et aromatiques : le cation tertrobutyle, bien que plus stable que le cation benzyle ne réagit pas sur l'eau.

II.3 - INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA FORMATION DES PRODUITS.

a) Acide diphénylacétique.

L'allure particulière de la courbe de TAFEL relative à l'oxydation sur platine des ions diphénylacétates nous a incité à analyser la distribution de ses produits d'électrolyse sous les potentiels anodiques de 2 et 4,2 volts (tableau II.4).

Tableau II.4

Electrolyse dans le milieu acétonitrile-eau de l'acide diphénylacétique : $R=O_2CH-$

E_A (V)	R $\frac{dt}{}$ chimique	R-R	R-O-R	$R-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$	$\phi-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi$	R O H	Produits azotés	Exp N°
2	41	0	1,1	10,7	18,2	70	0	2b
4,2	40	2,2	0	2,1	16	76,2	3,5	2a

On peut constater que pour cette structure le potentiel anodique ne semble pas être un facteur important pour déterminer la nature et la répartition des pro-

duits isolés. Il faut signaler cependant que l'augmentation du potentiel anodique permet la formation de 3,5 % de produits azotés.

b) Acide phénylacétique.

Par opposition au comportement des acides aliphatique (tableau I p.) on constate que les rendements chimiques des électrolyses en série aryl-aliphatique sont relativement faibles, en particulier avec l'acide phénylacétique. Dans le but d'améliorer la quantité de produits isolés, l'oxydation de cet acide a été effectuée avec différentes conditions expérimentales (tableau II-5) sur une anode de platine.

Tableau II-5

Influence des conditions expérimentales dans l'électrolyse de l'acide phénylacétique.

I (A) initial	E_A(V)	H_2O M.l^{-1}	Base	Acide / Base	R $\frac{dt}{chim.}$	R-R	R-C(=O)-OR	ROH	Prod. azot.	Exp N°
0,5	4,5	3	KOH	3	15	5,4	6,7	23,2	64,7	1a
0,8	6,1	3	KOH	3	20	11	9,2	33	46,8	1b
0,8	6	3	Et_3N	3	28	17,7	10,2	16,8	55,3	1c
0,8	6,5	5.10^{-2}	Et_3N	10	27	50,3	11,6	0	38,1	4a

Le tableau II-6 réunit les résultats de l'influence de plusieurs facteurs :

- l'augmentation du potentiel anodique (exp 1a et 1b) s'accompagne d'un accroissement du rendement chimique sans entraîner une modification profonde dans la répartition des produits isolés.

- la même constatation est observée si on remplace la potasse par la triéthylamine.

- par contre l'utilisation d'un solvant peu hydraté (exp 4a) favorise la réaction de dimérisation. La fraction ester reste constante tandis que la proportion des produits azotés subit une légère diminution. Une interprétation de ces différents phénomènes sera proposée dans le chapitre III.

L'examen des résultats analysés dans ce chapitre permet de dégager deux faits importants :

1°) la présence du noyau aromatique se traduit par rapport aux acides aliphatiques par une compétition plus marquée des différents nucléophiles ($R\ CO_2^-$, H_2O, CH_3CN) à la formation des produits d'électrolyse.

2°) l'importance des conditions expérimentales se reflète dans la distribution des produits d'électrolyse. En effet alors que la présence d'eau dans le milieu réactionnel est indispensable à l'oxydation des acides aliphatiques, cette condition est moins impérative en série arylaliphatique. Dans le cas de l'acide phénylacétique l'utilisation d'un solvant anhydre supprime la formation d'alcool en faveur uniquement du dimère et non des produits azotés.

Ce phénomène laisse entier le problème de l'origine radicalaire ou cationique de l'ester et crée un doute sur l'origine cationique de l'alcool.

CHAPITRE III

OXYDATION ANODIQUE DES ACIDES PHENYLACETIQUES DANS L'ACETONITRILE ANHYDRE

INFLUENCE DE LA NATURE DE L' ANODE

Les résultats exposés dans le chapitre précédent ont mis en évidence l'importance de la fraction alcool dans les produits d'électrolyse des ions phénylacétates en milieu acétonitrile-eau. Il est logique d'attribuer l'existence de ces composés à la présence d'eau dans le milieu réactionnel.

Dans le but de limiter les réactions d'hydrolyse des intermédiaires réactionnels et de favoriser la formation des produits azotés nous avons utilisé un solvant anhydre (teneur en eau inférieur à 5.10^{-2} $M.l^{-1}$) et étudié l'influence de la nature de l'anode.

III.1 - Détermination des conditions expérimentales.

L'utilisation d'une base organique s'est imposée pour des raisons de solubilité. Notre choix s'est porté sur la triéthylamine à la suite des résultats de SHEARER (66) concernant l'influence de la base sur les rendements coulométriques des électrolyses. L'effet du rapport acide/base est illustré dans le tableau III.1 qui montre en particulier l'augmentation des rendements réactionnels de 27 à 69 % lorsque ce rapport passe de 5 à 17.

Tableau III.1

Influence du rapport acide/base sur les rendements coulométriques.

CH_3COOH	Et_3N	Acide / Base	E_H (V)	Rendement coulométrique	
				CO_2	C_2H_6
0,2	0,1	2	1,5	20	10
0,5	0,1	5	1,5	27	10
1,7	0,1	17	1,6	69	30

Compte tenu de ces résultats, nous avons adopté les conditions opératoires suivantes : les acides phénylacétiques sont électrolysés dans le milieu acétonitrile-triéthylamine. Le rapport acide/base est égal à 10. Les compartiments électrolytiques ne sont pas séparés. L'anode est porté à un potentiel correspondant à un courant initial de 0,8 A.

III.2 - Oxydation sur une anode de platine.

Les résultats rassemblés dans le tableau III.2 mettent essentiellement en relief l'influence de la teneur en eau de l'acétonitrile sur la nature et la répartition des produits isolés. A l'exception de l'acide triphénylacétique, ils soulignent que la disparition de l'alcool se reflète surtout dans l'augmentation du carbure et de l'ester et non dans celle des produits azotés. Dans cette série l'acide triphénylacétique présente un comportement particulier. Les produits isolés sont constitués par 7 % de triphénylméthane, 10 % de péroxyde *, 3 % d'ester et 80 % d'alcool. La formation quasi-exclusive d'alcool se retrouve dans l'étude des réactions de décarboxylation par le tétraacétate de plomb (64) et d'électrolyse de cet acide en solution dans le diméthylformamide (65). Elle peut résulter également dans notre cas d'une décomposition des produits intermédiaires, en particulier de l'ester soit dans une réduction électrochimique soit dans une réaction d'hydrolyse.

* L'hexaphényl éthane est très instable. Il se dissocie en radicaux triphényl méthyles qui réagissent sur l'eau et sur l'oxygène présents dans le milieu réactionnel (71).

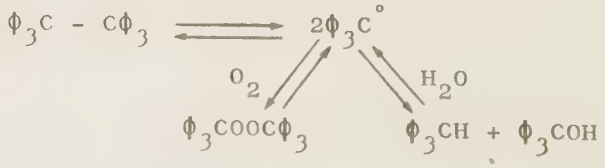


Tableau II.2

Oxydation sur une anode de platine des acides phénylacétiques dans l'acétonitrile.

R COOH R=	H_2O M/l	E_A (V)	V_A-V_C (V)	R dt chimique	R-R	R COOR	R OH	Produits azotés		Produits azotés	Réf N°Exp
								N Acylamide	Amides		
ϕCH_2	3	4,5		15	5,4	6,7	23,2	15,3	49,4	64,7	1 a
	5.10^{-2}	6,5	40	27	50,3	11,6	0	23,5	14,6	38,1	4 a
					1	2	3	4	5		
ϕ-CH(Et)	3	5,1	50	50	13,1	6	13,4	17	36,6	53,6	(35)
	5.10^{-2}	6	60	44	41,9	16,2	0	25,2	16,7	41,9	7
					13	14		15	16+17		
ϕ_2CH -	3	4,2		40	2,2	2,1	76,2		3,5	3,5	2 a
	5.10^{-2}	3,7	40	45,5	36,7	51,1**	5,2**	4,1	3,9	8	9
					6	7	8	18	10		
ϕ_3C^- *	3	3		30	RH: 3	0	97				3
	5.10^{-2}		140	64	7: 4,7	1,3	87				12
					19: 11	20	12				

* Acide/base = 1

** Nous avons vérifié que l'alcool formé ne provenait pas d'une réduction (65) de l'ester.

Comme en présence d'eau, la formation des produits azotés se produit de façon importante uniquement dans le cas des structures benzyle et phényl-1 propyle (38 et 42 %).

Ainsi contrairement à ce que l'on pouvait s'attendre d'après les discussions du chapitre précédent sur l'étude du rapport alcool/produits azotés, l'utilisation d'un milieu anhydre fait disparaître l'alcool au profit des carbures et des esters et non des produits azotés.

Plusieurs théories ont été émises pour interpréter les résultats des électrolyses en milieu hydroorganique (4,32, 55-61). Si l'influence des propriétés physiques et chimiques du milieu (constante diélectrique, moment dipolaire, pouvoir dissociant et solvatant) est en général signalée, le principe commun à ces études est l'importance attribuée à la structure de l'interface platine-solution. Le platine est recouvert par un film de molécules de solvant (acétonitrile ou eau) et d'oxygène. L'adsorption des ions carboxylates se fait par un échange avec les molécules de solvant (60). Il a été montré que l'énergie exigée dans le déplacement d'une molécule de solvant organique initialement adsorbée sur l'électrode par une molécule de la substance organique étudiée est généralement inférieure à celle exigée pour le déplacement d'une molécule d'eau (61). Ainsi la présence d'eau dans le milieu réactionnel devrait diminuer le nombre de molécule organique adsorbée. Ceci se traduirait par une diminution de l'importance de la réaction de dimérisation. C'est ce que nous observons expérimentalement dans l'électrolyse des acides phénylacétiques en milieu anhydre et partiellement hydraté.

Dans le but de diminuer l'importance des réactions radicalaires et ainsi de favoriser la formation des produits azotés il nous a paru intéressant d'utiliser une anode de carbone.

III.3 - Oxydation sur une anode de carbone.

A) Rappels bibliographiques

L'influence de la nature de l'anode sur l'orientation radicalaire ou cationique des réactions d'électrolyse reste encore actuellement un sujet controversé à cause de l'ambiguité des résultats obtenus. Il est en effet difficile dans les différentes expériences d'isoler la contribution de la nature de l'anode des autres paramètres physiques : densité de courant, teneur en eau du solvant au voisinage de l'électrode, phénomènes d'adsorption. Le problème est délicat dans le cas d'une anode de carbone puisque cette substance existe sous plusieurs variétés cristalographiques et que les propriétés qui leur sont attachées dépendent souvent du prétraitement effectué.

- On réserve le nom de graphite aux substances carbonées dans lesquelles les atomes de carbone sont disposés en couches d'hexagones parallèles

possédant entre elles la structure soit hexagonale (AB) soit rhomboédrique (ABC). Selon le degré d'arrangement des cristallites de carbone, on passera d'une structure idéale présentant un taux de graphitation voisin de l'unité à une structure dite "turbostratique ou amorphe" caractérisée par l'absence d'ordre défini entre les couches. Le graphite de structure parfaite possède une anisotropie complète qui se traduit par l'existence de propriétés physiques très différentes selon que le matériau est taillé parallèlement ou perpendiculairement à l'axe cristallographique. L'électrode en graphite que nous avons utilisée correspond à la qualité pour spectrographie N° 207 "Le Carbone Lorraine" dont les caractéristiques physiques témoignent une forte anisotropie. Elle se présente sous une forme cylindrique ($r = 0,5$ cm , $s = 23$ cm^2)

- Le carbone vitreux est obtenu par carbonisation de la cellulose et de certaines résines. Le produit obtenu est appelé "carbone vitreux" parce qu qu'il possède certaines propriétés physiques d'une verre : espect extérieur, mic microporosité fermée, imperméabilité aux gaz (68). Il n'est pas graphitable d'où sa parfaite isotropie. L'électrode, que nous avons utilisée, a une forme cylindrique ($r = 2,5$ cm , surface intérieure $66,5$ cm^2) et correspond à la qualification V-25 " Le Carbone Lorraine".

L'effet remarquable de la nature de l'anode sur la composition des produits d'oxydation électrochimique des ions carboxylates a été notée pour la première fois par KOEHL (30) sur les acides acétiques et pentanoïques. En effet l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acétate de potassium conduit principalement soit à l'éthane dans le cas d'une anode de platine soit à l'acétate de méthyle si on utilise une anode en carbone poreux (type K.C). Les mêmes expériences effectuées sur les acides pentanoïques indiquent que les rendements en produits d'origine cationique (alcène, méthyl cyclopropane, alcool ...) sont plus élevés avec une anode de carbone que de platine.

En série arylaliphatique l'influence de la nature de l'anode a été envisagée uniquement dans le cas de l'acide phénylacétique en milieu méthanol-pyridine. Cette étude a confirmé que les produits isolés sont essentiellement d'origine radicalaire sur platine et ionique sur carbone (69).

Des travaux plus récents ont montré que la variété cristallographique du carbone utilisé joue un rôle important. Par exemple, l'électrolyse du N-pentanoate dans le milieu acétonitrile-eau (25) conduit selon l'anode aux proportions suivantes en produits azotés : 25 % (Pt) 69 % (graphite de type AXZ), 81 % (carbone amorphe) et 44 % (graphite pyrolytique). Ces variations pourraient refléter les différences d'anisotropie existant entre le graphite et le carbone amorphe. En effet pour un graphite de structure donné, l'anisotropie est un paramètre important dans la formation des produits. Ce facteur est mis en relief dans l'oxydation de l'ion heptanoate en milieu aprotique (70). On observe la formation soit de dodécane soit d'ester selon que l'anode en graphite est taillée perpendiculairement ou parallèlement au plan de clivage.

On peut donc dire que l'influence de la nature de l'anode semble plus complexe que les résultats de KOEHL (30) le laissaient prévoir. Elle dépend des conditions expérimentales adoptées (teneur en eau du solvant, structure de l'acide, état cristallographique du carbone...) ce qui rend difficile toute comparaison. Un seul résultat apparaît définitivement admis : l'utilisation d'une anode en carbone favorise en série aliphatique la formation des produits de substitution d'origine cationique dans les conditions qui permettaient d'observer sur platine principalement le carbure de dimérisation.

B - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBSERVES SUR UNE ANODE DE CARBONE ET DE PLATINE.

Nous avons reporté dans le tableau III.3 la répartition des produits d'oxydation des acides phénylacétiques sur une anode de platine, de carbone vitreux et de graphite. L'examen des résultats fait apparaître une certaine analogie dans le comportement électrochimique des acides monophénylacétique et phényl-2 butyrique selon la nature de l'anode. Les différences apparaissent plus marquées pour les acides di et triphénylacétiques.

Avant de discuter ces résultats, il faut connaître la stabilité chimique et électrochimique des produits principaux observés ou susceptibles de se former dans les électrolyses.

En particulier, on peut souligner que l'absence de toluène et de diphénylméthane jointe à la faible fraction de triphénylméthane observée dans les produits d'électrolyse sur une anode de platine peut résulter de la disparition de ces carbures lors d'une oxydation anodique ultérieure.

Il était donc nécessaire de vérifier si ces carbures étaient électroactifs dans le domaine des potentiels correspondant à l'oxydation des acides phénylacétiques. Les courbes intensité - potentiel obtenues avec une anode de platine ou de carbone vitreux sont fortement influencées par le phénomène d'adsorption. Elles permettent cependant de définir les valeurs des potentiels de demi-vague rapportées dans le tableau III.4.

Tableau III.3

Oxydation des acides phénylacétiques dans l'acétonitrile (H_2O ($5.10^{-2}M.l^{-1}$)

I = 0,8 A

RCOOH R=	Anode	V_A-V_C (V)	R dt. chimique	R-R	RCOOR	R O H	Produits azotés		Exp N°
							N-acylamide	amide	
ϕCH_2-	Pt	40	27	50,3	11,6		23,5	14,6	4
				1	2		4	5	
	C Vitreux	50	40	61,7	14,3		17,1	6,9	5a
	Graphite	100	35	35,7	15,7		33	15,6	6
$\phi CH-Et$	Pt	60	44	41,9	16,2		25,2	16,7	7
				13	14		15	16+17	
	C Vitreux	60	45	40,7	12		22,5	24,8	8
ϕ_2CH	Pt	40	45,5	36,7	51,1	5,2	4,1	3,9	9
				6	7	8	18	10	
	C Vitreux	50	36,4	2,8	70,5	22,1	1,5	3,1	11a
	Graphite	100	35	12,3	61,5	15,9	5,1	5,2	10
ϕ_3C- *	Pt	140	64	RH 7 : 4,7	1,3	87			12
				19 : 11	20	12			
	C Vitreux	140	54	28 : 0	2,2	69,8			13

* Acide/base = 1

Tableau III.4

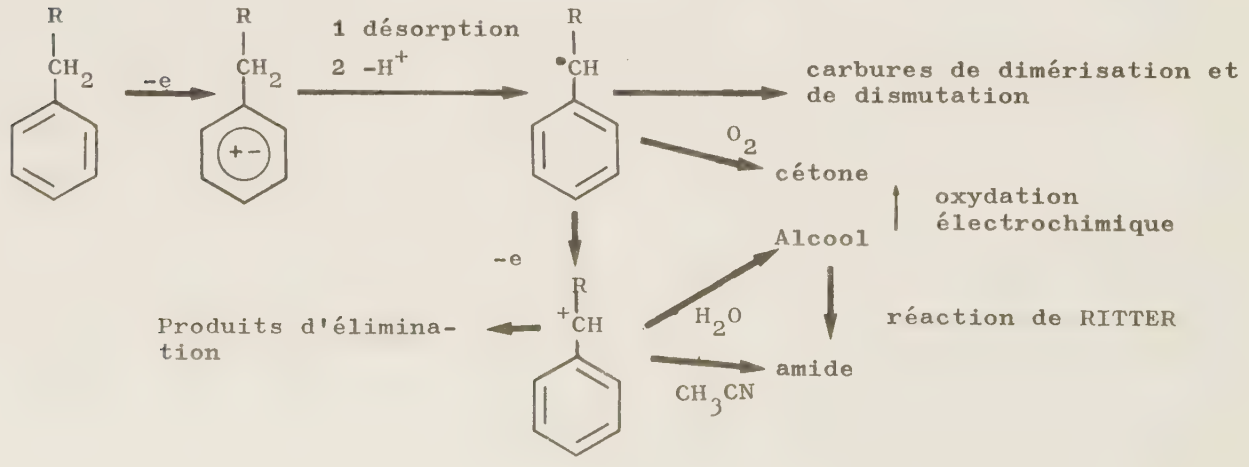
Détermination des potentiels de demi-vagues voltampérométriques dans le milieu acétonitrile - $LiClO_4$

Carbure	C ($m\ M.l^{-1}$)	Platine	Carbone vitreux
ϕCH_3	4,6	2,10*	1,72
$\phi_2 CH_2$	4,6	1,95	1,80
$\phi_3 CH$	3,9	1,92	1,72

* La valeur de 1,98 Volts par rapport à $Ag/Ag^+ 10^{-1}M$ a été précédemment citée (75).

Comme nous avons utilisé pour oxyder les acides phénylacétiques un potentiel nettement supérieur aux valeurs indiquées dans le tableau III.3, il nous a paru indispensable d'étudier le comportement électrochimique de ces carbures.

Le processus primaire de l'oxydation des hydrocarbures arylaliphatiques est un transfert monoélectronique qui conduit au radical cation. Son évolution ultérieure (74) est représentée dans le schéma III.1 :



Il est à remarquer que le rapport alcool/amide ne peut pas en général caractériser le comportement du carbocation vis à vis de l'acétonitrile et de l'eau. En effet, MILLER (71) a récemment souligné lors de l'étude de l'hexaméthylbenzène que l'acide formé au cours de l'électrolyse pouvait modifier le rapport précité en provoquant une réaction de RITTER (29) sur l'alcool.

Le comportement électrochimique du diphénylméthane est comparé dans le tableau III.5 avec celui des ions diphénylacétates et du diphénylméthanol. Les électrolyses sont effectuées dans le milieu acétonitrile-$LiClO_4$ 0,1 M. dans une cellule à compartiments séparés. Le temps de réaction correspond au passage de deux électrons par mole de produit de départ.

TABLEAU III.5

Oxydation sur anode de platine du diphénylméthane et des ions diphénylacétates. Etude de la stabilité électrochimique des produits formés.

Composé	E_A(V)	R $\frac{dt}{}$ chimique (brut)	ϕ_2CHOH	$\phi-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\phi$	$\phi_2CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH\phi_2$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHCH\phi_2$	Exp N°
	2	46	13	80		7,3	17
ϕ_2CH_2	2,3	65	0	70		30	18
$\phi_2CHCO_2^-$	2	33	1,5	78,5	1,5	18,5	19
ϕ_2CHOH	2	54		56		44	20
$\phi_2CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH\phi_2$	2	5		100			21

Ce tableau appelle les commentaires suivants :

1°) On constate que le diphénylméthanol est électroactif au potentiel anodique de 2 Volts. Son oxydation ne conduit pas uniquement à la benzophénone comme cela a été signalé par MILLER (51) mais à un mélange sensiblement équimoléculaire en benzophénone et en N-diphénylméthyl acétamide. Il n'est cependant pas exclu que l'amide provienne de la réaction de RITTER sur le diphénylméthanol. Par contre l'ester reste stable dans le milieu réactionnel puisqu'après 20 h. d'électrolyse 5 % d'ester se sont transformé en benzophénone.

2°) La comparaison des expériences 17 et 18 montre qu'une fraction non négligeable de benzophénone est formée directement à partir du radical diphénylméthyle sur l'oxygène dissout dans l'acétonitrile. La disparition dans l'expérience 18 du diphénylméthanol ne correspond pas à une augmentation de la benzophénone mais de l'amide. L'importance relative de ce dernier s'explique plus facilement par une origine chimique (réaction de RITTER).

3°) Par ailleurs l'analogie existant dans la proportion de benzophénone isolée au cours des électrolyses du diphénylméthane et de l'acide diphénylacétique montre que le mécanisme d'oxydation de ce dernier n'est pas incompatible avec l'existence transitoire du diphénylméthane. On peut noter toutefois que toutes ces expériences ont été réalisées en présence de perchlorate de lithium. Or il semble d'après les travaux d'UTLEY (33) et nos propres résultats que la présence d'ions perchlorates empêche la dimérisation du radical et lorsque celle-ci ne se produit pas (à faible densité de courant par exemple) elle est remplacée par la formation de produits carbonylés. Le rendement très faible en ester (1,5 %) contraste avec l'importance de ce composé observé sans perchlorate de lithium. Ceci témoigne dans ce cas d'une faible évolution vers le carbocation.

Il semble donc difficile sur la base de ces expériences de confimer ou d'infirmer la formation de ϕ_2CH_2. Elles ont cependant montré que les composés susceptibles de se former dans l'électrolyse du diphénylméthane, du diphénylméthanol et de l'ester n'affectaient pas la composition des produits isolés des électrolyses des acides phénylacétiques. Il se forme dans tous les cas essentiellement la benzophénone. Ce composé n'est pas isolé dans l'oxydation anodique des acides.

En effet, les principaux produits isolés des électrolyses des acides phénylacétiques sont constitués par les carbures de dimérisation, les esters et les produits azotés. Nous étudierons successivement l'influence des effets structuraux et de la nature de l'anode sur la formation de ces produits.

1°) Etude des carbures de dimérisation (tableau III.6)

Intensité initiale de 0,8 A.

RCOOH R= \ Anode	Pt	C vitreux	Graphite
ϕCH_2-	50,3	61,7	35,7
$\phi-\underset{\underset{Et}{|}}{CH}-$	41,9	40,7	
ϕ_2CH-	36,7	2,8	12,3

Dans l'absolu, on peut difficilement relier la quantité de carbure formé lors de l'électrolyse d'un acide à la nature de l'anode puisque l'évolution éventuellement constatée peut correspondre à des variations de densité de courant (70). Aussi le phénomène intéressant à noter est l'influence de la structure de la chaine carbonée sur la formation du dimère.

Alors que sur une anode de platine, la quantité de dimère varie peu avec la structure de l'acide ; sur carbone vitreux et à un degré moindre

sur graphite, on observe une diminution importante du dimère entre l'acide phénylacétique et l'acide diphénylacétique. Pour ce dernier, on retrouve les résultats décrits dans la littérature à savoir que le carbone vitreux et le graphite défavorisent la formation du carbure de dimérisation. Cette constatation a été attribuée (69) à la présence sur le carbone de centres paramagnétiques qui, en facilitant l'adsorption des radicaux initialement formés rend la réaction de dimérisation énergétiquement moins favorable par rapport au transfert d'un deuxième électron. La distribution des produits radicalaires et ioniques serait alors régie par la compétition entre la vitesse de désorption du radical et celle de son oxydation électrochimique.
Par opposition, la faible variation de la fraction dibenzyle selon la nature de l'anode peut surprendre car elle montre que les phénomènes décrits précédemment ne sont pas les seuls à intervenir.

Nous verrons par la suite que les résultats des études voltampérométriques permettent de proposer une interprétation.

2°) Etude de la formation des esters et des produits azotés (tableau III.7) :

Pourcentage relatif des esters et des produits azotés dans l'électrolyse des acides phénylacétiques dans le milieu acétonitrile-Et_3N sur différentes anodes. (Les valeurs sont déduites du tableau III.3).

RCOOH R=	Pt		Carbone vitreux		Graphite	
	% Ester	% Prod.azotés	% Ester	% Prod.azotés	% Ester	% Prod.azotés
ϕCH_2-	11,6	38,1	14,3	24	15,7	48,6
$\phi-CH(Et)-$	16,2	41,9	12	47,3		
ϕ_2CH-	51,1	8	70,5	4,6	61,5	10,3

a) Exposé des résultats.

- Acide phénylacétique.
La nature de l'anode intervient peu sur la répartition ester/produits azotés [0,3 (platine et graphite) et 0,6 (carbone vitreux)] . L'augmentation de l'ester constatée sur ce dernier est parallèle à celle du dibenzyle et entraîne une diminution correspondante des produits azotés.

- Acide phényl-2 butyrique.
La distribution des produits isolés n'est sensiblement pas affectée par la nature de l'anode. Cet acide est caractérisé par un comportement électrochimique très voisin de celui de l'acide phénylacétique. On observe cependant que l'augmentation des produits azotés (+ 10 % sur platine et + 23 % sur carbone vitreux) associée à la diminution correspondante du dimère reflète la plus grande facilité

d'oxydation au stade cationique de l'acide phényl-2 butyrique par rapport à l'acide phénylacétique.

- Acide diphénylacétique.

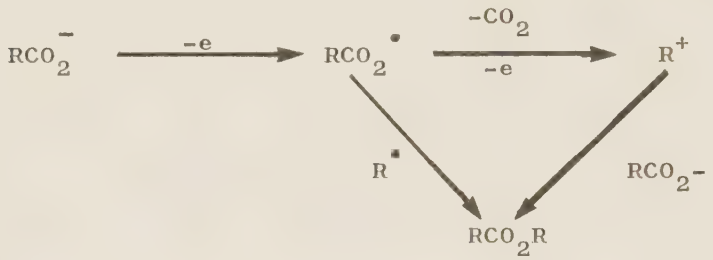
L'utilisation d'une anode de carbone vitreux diminue l'importance de la formation carbure au profit de l'ester (70 %) et du diphényl méthanol (22 %) bien que la teneur initiale en eau du milieu soit inférieure à 5.10^{-2} $M.l^{-1}$. On est tenté d'attribuer la formation de l'alcool à la présence d'une concentration en eau résiduelle plus élevée sur le carbone que sur le platine comme cela a été signalé par ailleurs (72).

Cependant le trait caractéristique de cet acide est l'importance de l'ester par rapport aux autres produits comme le montre en particulier la répartition ester/produits azotés [6,4 (platine) ; 5,8 (graphite) ; 15,3 (carbone vitreux)] .

L'explication à ce phénomène doit être recherché dans l'étude du mécanisme de formation de l'ester.

b) Etude du mécanisme de formation de l'ester.

L'existence de l'ester peut s'expliquer par les deux mécanismes suivants :



Le critère habituellement utilisé pour différencier ces deux mécanismes réside dans l'étude des transpositions. En série aliphatique l'électrolyse dans l'acétonitrile ne conduit pas, en général, à la formation d'ester : les seuls exemples rapportés (35) dans ce solvant concernent l'étude des acides tertiobutylacétique et méthyl-2 cyclohexane carboxylique. La structure non transposée de la fraction ester (inférieure à 10 % de la totalité des produits isolés) milite en faveur d'un mécanisme radicalaire. Il est cependant difficile de généraliser car, contrairement aux résultats obtenus dans l'acétonitrile (35), l'électrolyse des acides n-butyrique, n-valérique et isovalérique dans l'eau (30), conduit à des esters de structure transposée ; mais les rendements sont en général si faible qu'il est difficile de les considérer comme des critères valables pour prouver l'origine de l'ester.

En série arylaliphatique, à l'exception des structures étudiées dans ce présent travail, il ne se forme pas d'ester mais une lactone (35,73).

Pour essayer de lever cette indétermination, nous avons successivement analysé l'influence de la densité de courant et l'influence de la présence de perchlorate de tétraéthylammonium.

- Influence de la densité de courant.

Si on envisage un mécanisme ionique, on peut prévoir que la formation de l'ester dépendrait de la réactivité du carbocation avec les différents nucléophiles présents dans le milieu réactionnel. Ceci se traduirait pour un acide donné par une valeur constante du rapport produits azotés/ester quelles que soient les conditions expérimentales. En particulier une augmentation de la densité de courant ne devrait pas modifier ce rapport tout en favorisant la réaction de dimérisation.

Tableau III.9

Influence du facteur densité de courant sur la formation de l'ester isolé
anode de carbone vitreux milieu acétonitrile - Et_3N Acide/base = 10

RCOOH R=	i ($mA.cm^{-2}$)	R^{dt}_{chim}	R - R	RCOOR	ROH	Prod. azotés	R-R / Ester	Prod.azotés / Ester	Exp N°
ϕCH_2-	12	40	61,7	14,3		24	4,3	1,7	5a
	27	45	66	19,5		14,5	3,4	0,75	5b
ϕ_2CH-	3	46	0,8	73,9	18,3	6,3	0,011	0,08	11b
	12	36,4	2,8	70,5	22,1	4,6	0,04	0,06	11a
	27	40,2	23,3	55,5	17,4	3,8	0,42	0,07	14

Les résultats rassemblés dans le tableau III.9 soulignent que l'augmentation de la densité de courant dans le cas de l'acide phénylacétique favorise à la fois la formation du dimère et de l'ester au dépend des produits azotés ; tandis que pour l'acide diphénylacétique l'ester évolue comme les produits azotés. Ces résultats sont en faveur d'une origine cationique pour le diphénylacétate de diphénylméthyle. Il reste cependant une certaine ambiguité en ce qui concerne le phénylacétate de benzyle. Nous essayerons de la lever en étudiant l'influence de l'addition d'ions perchlorates sur la formation de ce composé.

- Influence de l'addition d'ions perchlorates sur la formation de l'ester.

Récemment UTLEY (33) a montré que la réaction de dimérisation pouvait être totalement empêchée par l'addition d'ions perchlorates. Ce phénomène est interprété par une adsorption préférentielle des ions minéraux sur l'anode. Les résultats expérimentaux notés dans le tableau III.10 sont relatifs à l'oxydation des ions phénylacétates sur une anode de carbone vitreux en présence d'ions perchlorates. On peut noter que la diminution du dimère s'accompagne d'une augmentation correspondante des produits azotés. Les faibles rendements en produits isolés sont dus au fait que le courant d'électrolyse est principalement provoqué par la décharge des ions perchlorates. On est cependant obligé d'opérer avec un potentiel anodique élevé pour obtenir l'oxydation de l'acide phénylacétique. L'addition d'ions perchlorates modifie profondémment la répartition des produits (diminution du dimère en faveur des produits azotés) sans affecter la fraction ester. Sa formation n'est donc pas influencée par les conditions opératoires qui favorisent

les réactions ioniques. Cette constatation suggère que le mécanisme de formation du phénylacétate de benzyle est un processus radicalaire indépendant des phénomènes d'adsorption. Rappelons que l'ester remplace l'alcool observé en milieu acétonitrile-eau et que ce dernier est caractéristique des structures arylaliphatiques. L'absence de ces deux familles de composés est notée généralement en série aliphatique.
Nous pensons que cette différence de comportement serait principalement liée à la vitesse de décarboxylation du radical alcyoxy.

Tableau III.10

Influence des ions perchlorates sur la formation d'ester
Electrolyse de l'acide phénylacétique sur carbone vitreux.

Et_4NClO_4	E_A (V)	I(A) (initiale)	Rdt chimique (brut)	R - R	R-COR (O)	Produits azotés	Exp N°
0	6,5	0,8	33,1	61,7	14,3	24	5a
0,1	6,5	0,8	10	5,2	15,3	79,5	15
0,1	4,6	0,3	18,8	3	9	88	16

Dans le cas des acides aliphatiques, SKELL (8) a montré, en utilisant la technique des électrolyses compétitives que la stabilité du radical alkyle n'avait pas d'influence sur la vitesse d'électrooxydation. La conclusion de cet auteur est d'admettre que le transfert électronique conduit au radical acyloxy et non directement au radical alkyle.
Nous n'avons pas trouvé dans la littérature une étude comparée de vitesses de décarboxylation des radicaux alcyloxy aliphatiques et arylaliphatiques d'origine électrochimique. Il existe cependant de nombreuses indications qui militent en faveur d'un ordre de vitesses de décarboxylation selon la séquence :

$$\phi_2CHCOO^\bullet < \phi CH_2COO^\bullet < RCH_2COO^\bullet < (CH_3)_3CCOO^\bullet$$

- Oxydation anodiques des acides arylaliphatiques.

Il est admis (7) que la présence d'un noyau aromatique se traduit par l'existence d'une énergie d'adsorption sur l'anode comprise entre 6 et 10 Kcal responsable de la stabilisation particulière des radicaux $RCO_2^\bullet$ en série arylaliphatique. Cette stabilité a pu être par exemple mise en évidence dans le cas des acides hydrocinnamique (35) et diphényl-3,3 propionique (73) par la présence d'une fraction importante de coumarine et non d'ester dans les produits isolés.

Ce résultat témoigne que ces radicaux se décarboxylent plus lentement que leurs homologues aliphatiques.

- Décomposition thermique des peresters.

Les constantes de vitesse k de décomposition des peresters en radicaux selon la réaction :

$$R\text{-}COO\text{-}OC(CH_3)_3 \xrightarrow{k} R^{\bullet} + CO_2 + \dot{O}\text{-}C(CH_3)_3$$

montrent que les radicaux tertiaires alkyles se forment plus rapidement que les radicaux secondaires et primaires. Cependant la stabilité du radical ne se reflète pas toujours dans la valeur de la constante de vitesse (62,63). C'est le cas par exemple des radicaux aliphatiques tels que $(CH_3)_2\dot{C}H$ (k = 0,069) qui se forment beaucoup plus lentement que les radicaux benzyle (k = 0,41) et tertiobutyle (k = 2,3). Dans le cas où R a une structure cyclique, RÜCHARD (62) constate que la vitesse de décomposition des peresters décroissent fortement avec l'augmentation de l'électroactivité sur le carbone fonctionnel. Par analogie à ce résultat on peut prévoir que le radical $\phi_2CHC\dot{O}_2$ se décarboxylera plus lentement que $\phi C\dot{H}_2CO_2$.

- Décarboxylation par le tétraacétate de plomb.

Les produits formés dans les réactions de décarboxylation par Pb^{4+} ou Cu^{++} sont essentiellement d'origine radicalaire. La facilité de décarboxylation apparaît selon l'ordre précédemment donné. En particulier l'acide phénylacétique réagit avec une vitesse comparable à celle des acides aliphatiques primaires qui sont considérés comme des acides se décarboxylant le plus lentement (64,67).

D'après l'ordre des vitesses de décarboxylation précédemment indiqué, on remarque la stabilité relative du radical $\phi_2CHCOO^{\bullet}$. Ce fait entraînera comme corollaire une possiblité d'oxydation en ion acyloxonium. Le carbocation diphénylméthyle prendrait alors naissance plus loin de l'électrode que dans le cas des acides aliphatiques c'est à dire dans une région qui reflète davantage la composition de la solution. Dans ces conditions la formation des produits s'expliquerait par une réaction compétitive du carbocation sur les différents nucléophiles. La nature des produits isolés montre que le carbocation s'additionne difficilement sur l'acétonitrile et préfère réagir sur l'anion carboxylate ou sur la molécule d'acide (meilleur nucléophile présent dans le milieu) pour donner l'ester.

Dans le cas des acides aliphatiques, l'importance des produits azotés suggère que le cation précurseur réagit au voisinage immédiat de l'anode dans un environnement riche en molécules d'acétonitrile.

Ainsi la différence de comportement des acides aliphatiques et arylaliphatiques s'expliquerait par la stabilité relative des carbocations for-

més. Il est en effet admis aujourd'hui que plus un intermédiaire ionique est stable, plus son caractère sélectif envers deux nucléophiles est exalté. Une espèce très instable serait caractérisée par l'absence de barrière d'activation ce qui entrainerait que la vitesse d'attaque sur les deux réactifs concurrents serait régie uniquement par leur concentration relative. A la limite opposé, RITCHIE (43) a montré que les intermédiaires ioniques très stables avaient une sélectivité constante. L'importance de la fraction ester dans l'électrolyse de l'acide diphénylacétique peut trouver son explication dans les phénomènes suivants :

- la stabilité relative du radical $\phi_2CHCO_2^{\bullet}$ doit faciliter son oxydation en ion acyloxonium. Celle-ci est favorisée sur carbone vitreux et sur graphite par la présence sur ces derniers de centres paramagnétiques (69) qui en empêchant la désorption des radicaux acyloxy facilitent le deuxième transfert électronique et par suite la formation du carbocation.

- La décarboxylation de l'espèce $\phi_2CHCO_2^{+}$ s'effectue à l'intérieur de la solution en donnant naissance à un carbocation très stable donc très sélectif. Ce dernier préfère réagir sur les ions carboxylates et/ou sur les molécules d'acide diphénylacétique (meilleur nucléophile que l'acétonitrile) pour donner l'ester.
Ainsi à la différence du phénylacétate de benzyle, la formation de $\phi_2CHCOOCH\phi_2$ s'explique plus aisément par un mécanisme ionique.

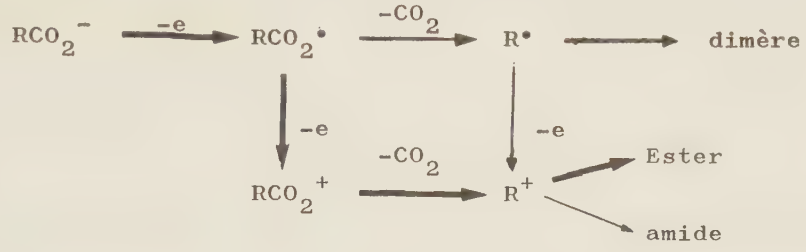
Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre permettent de dégager les traits caractéristiques des structures étudiées.

1°) le carbure de dimérisation et les produits azotés constituent les composés principaux isolés de l'électrolyse des acides phénylacétique et phényl-2 butyrique sur platine comme sur carbone vitreux. Si on compare l'influence du platine par rapport au graphite, on retrouve les résultats décrit dans la littérature (69) à savoir que ce dernier favorise les réactions cationiques. Par contre on constate que le carbone vitreux a un comportement opposé au graphite. Son influence semble se situer au niveau du facteur densité de courant.
Il est remarquable de constater que la formation de l'ester est peu affectée par les variations des conditions expérimentales (densité de courant, nature de l'anode, présence d'ions perchlorates).

La concentration élevée en radicaux benzyles (notée par l'importance du dimère) jointe à la faible vitesse de décarboxylation du radical acyloxy correspondant suggèrent que l'ester aurait dans ce cas essentiellement une origine radicalaire.

2°) L'acide diphénylacétique se différencie profondémment des autres acides de cette série par l'importance de l'ester et par l'influence remarquable de la nature de l'anode dans la répartition des produits isolés. On observe en particulier sur carbone vitreux une réduction importante du carbure même pour des densités de courant élevées au profit de l'ester et non des produits azotés.

Ces différents résultats semblent indiquer que le passage par l'ion acyloxonium soit la voie réactionnelle favorisée dans l'oxydation des ions diphényl acétates contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'ion phénylacétate.



les déterminations voltampérométriques (chapitre V) auront pour but de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

3°) Le comportement particulier de l'acide triphénylacétique réside dans l'absence d'ester et de produits azotés et dans la formation exclusive d'alcool. Il doit être attribué d'une part au caractère très sélectif du carbocation triphénylméthyle et d'autre part à l'instabilité de l'ester et de l'amide dans le milieu réactionnel. Ces composés sont transformés en alcool.

Il en est de même du triphénylméthane dont son oxydation sous un potentiel anodique de 2,3 V conduit à un mélange composé de 92 % de triphénylméthanol et de 8 % d'amide.

Dans ces conditions il est difficile d'analyser le comportement électrochimique de cet acide et d'étudier l'influence de la nature de l'anode sur la distribution des produits isolés de son électrolyse.

4°) Les explications que nous avons proposées pour la formation des produits montrent que l'influence de la nature de l'anode peut se situer à différents niveaux (indépendamment des considérations déjà développées sur le facteur densité de courant) :

- dans le cas des ions $\phi CH_2CO_2^-$ et RCO_2^- on observe la facilité de passage $R^\bullet \xrightarrow{-e} R^+$ sur graphite.
- dans le cas des ions $\phi_2CHCO_2^-$ le facteur important semble être l'augmentation de la stabilité du radical $\phi_2CHCO_2^\bullet$ sur graphite et carbone vitreux par rapport au platine. Ceci se traduit par une diminution de la vitesse de décarboxylation et ainsi la formation de l'ion acyloxonium se trouve favorisée par rapport à la réaction de dimérisation.

CHAPITRE IV

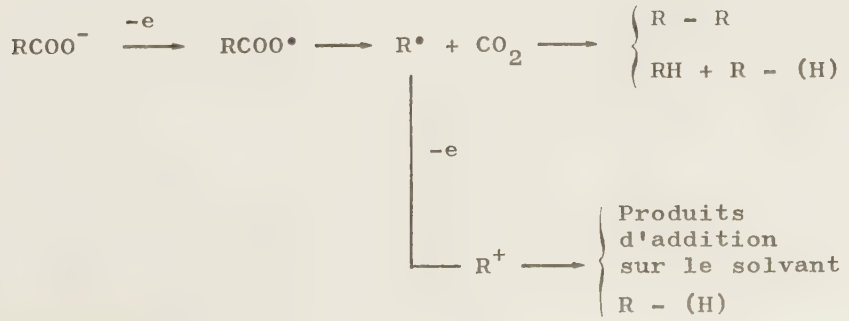
ETUDE DES PRODUITS GAZEUX FORMES AU COURS DE L'OXYDATION DES ACIDES PENTANOIQUES SUR UNE ANODE DE PLATINE

L'analyse des produits gazeux formés au cours de l'électrolyse des acides pentanoïques en solution dans le milieu acétonitrile-eau (3 $M.l^{-1}$) complète l'étude antérieure des produits de substitution (24).

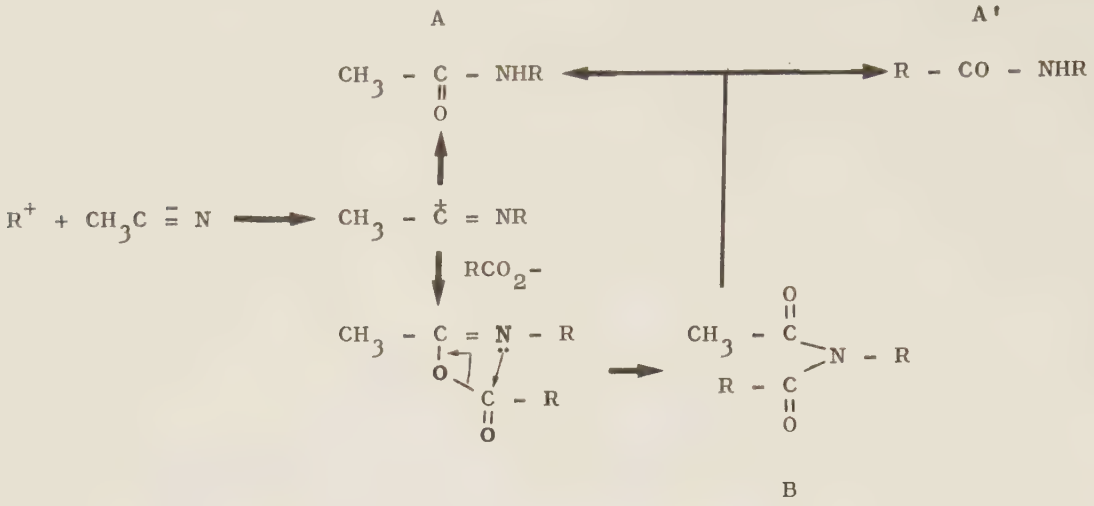
L'ensemble de ces résultats permettra d'évaluer l'importance des voies radicalaires et ioniques dans la formation des produits. Cette connaissance a pour but de relier les résultats préparatifs à la valeur du nombre d'électron échangé dans la réaction électrochimique qui sera déterminé par des mesures voltampérométriques (chapitre V).

IV.1 - Introduction.

L'oxydation anodique des acides carboxyliques en solution dans l'acétonitrile est susceptible de conduire à la formation de radicaux et de carbocations :



L'étude de l'électrolyse dans l'acétonitrile des différents pentanoïques isomères a montré que les produits d'addition sur le solvant des carbocations formés étaient des amides de type A et A' et (ou) des N-acylamides B (24).



Dans ce chapitre, nous avons étudié les produits correspondant à la réaction radicalaire (dimère, alcane, alcène provenant de la dismutation du radical) et les produits d'élimination formés à partir du carbocation. Ceci permet de mettre en évidence les différents produits d'élimination issus du carbocation et ainsi, de comparer la réactivité des carbocations primaires, secondaires et tertiaires dans un cas où ils se forment sans ambiguïté.

En effet, pour la solvolyse des systèmes secondaires, on est en présence de deux théories : SNEEN (76) considère qu'il y a formation d'un carbocation sous forme d'une paire d'ions,

$$RX \longrightarrow R^+X^- \longrightarrow ROH$$

tandis que SCHLEYER (77) pense qu'il y a participation du solvant avec un état de transition de type SN_2,

$$\overset{-\delta}{S}OH \ldots \overset{+\delta}{R} \ldots \overset{-\delta}{X}$$

on n'est donc pas sûr de former un carbocation par solvolyse des systèmes secondaires et a fortiori primaires.

IV.2 - Exposé des résultats.

Les électrolyses des quatre pentanoïques isomères ont été effectuées selon la technique opératoire précédemment décrite (24). Dans aucun des cas envisagés, nous n'avons pu mettre en évidence la formation de carbure dimère,

bien que de faibles quantités (5 %) de ce produit se forment dans l'électrolyse de l'acide cyclohexane carboxylique (24).

Les produits gazeux formés sont analysés par chromatographie en phase vapeur et les pourcentages relatifs sont déterminés à l'aide des aires des pics après correction du coefficient de réponse propre à chaque gaz, selon la technique de REICHENBAKER (78).

Dans le cas de l'électrolyse de l'acide isovalérique et de l'acide méthyléthylacétique, nous aurions pu nous attendre à une formation de méthylcyclopropane comme le signale KOEHL (79) dans l'électrolyse de ces mêmes acides, effectuée avec une anode de carbone. Ce produit n'a pas été détecté sur nos chromatogrammes. Les résultats de l'analyse des différents mélanges gazeux formés sont rassemblés dans le tableau IV.1 :

TABLEAU IV.1

Pourcentages relatifs des carbures gazeux obtenus dans l'électrolyse des pentanoïques isomères.

RCOOH R=	pH	Rdt(*) en substitution	Butane % (**)	Iso-butane % (**)	Butène-1 % (**)	Iso-butène % (**)	Butène-2 % (**)		Exp
							trans	cis	
$CH_3-(CH_2)_3-$	5,70	15	30		60,3		7,1	2,6	a
$CH_3>CH-CH_2-$ / CH_3	5,65	32		24	17	20	35,2	4,8	b
$CH_3>CH-$ / C_2H_5	5,75	53	2,2		35,2		51,7	10,9	c
$(CH_3)_3C-$ (***)	6,0	72		8,6		91,4			d

* Le rendement en produits de substitution est le rapport (multiplié par 100) entre le nombre de moles d'acides intervenant dans les réactions de substitution (formation d'amide et de N-acylamide) et le nombre total de moles d'acide électrolysé (calculé d'après les résultats de KORNPROBST et coll.(24)).

** Les chiffres sont normalisés à 100 dans la fraction gazeuse.

*** A côté des deux carbures cités dans le tableau, il se forme 5% environ d'un produit à même temps de rétention que le n-butane. Vu la faible quantité de produits gazeux formés, l'isolement et l'identification précise de ce composé n'a pas été possible.

IV.3 - Discussion.

Les résultats du tableau montrent que l'on observe la formation importante d'alcanes seulement dans le cas des acides donnant par électrolyse un radical primaire (expériences a et b). La formation d'alcanes résulte nécessairement d'une dismutation du type $R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R(-H) + RH$ (80). Pour que cette réaction soit possible, il faut que le transfert d'atome soit exothermique ou légèrement endothermique (81). Comme le montrent les chiffres du tableau IV.2 donnant les énergies de liaison C-H en fonction de la substitution (*), la réaction de dismutation :

ne sera exothermique que dans le cas des radicaux primaires.

Ces considérations nous semblent justifier le résultat souligné précédemment, à savoir que l'on observe des produits de dismutation surtout dans le cas des radicaux primaires.

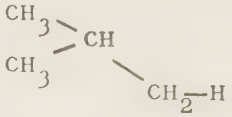
TABLEAU IV.2

Energie de dissociation de liaisons C-H (82).

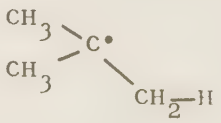
Produit	H en kcal/mole
CH_3-CH_2-H	98
$CH_3-CH_2-CH_2-H$	98
$(CH_3)_2CH-H$	94,5
$(CH_3)_3C-H$	91

A l'aide des résultats exposés dans le tableau IV.1,on peut calculer le pourcentage relatif des produits d'élimination formés à partir des carbocations, en considérant qu'une proportion égale d'alcane et d'alcène résulte de la réaction de dismutation des radicaux (tableau IV.3).

* Et en admettant, en l'absence d'autres indications dans la littérature, que l'énergie de liaison est la même pour :



et pour



Les résultats antérieurs (24) avaient montré que les produits de substitution, dans l'électrolyse de l'acide n-valérique, étaient formés uniquement à partir du carbocation transposé. Les chiffres du tableau IV.3 prouvent, par contre, qu'une partie des produits d'élimination a pris naissance à partir du carbocation butyle primaire.

TABLEAU IV.3

Pourcentages relatifs des produits d'élimination provenant des carbocations dans l'électrolyse des pentanoïques isomères.

RCO_2H R=	Butène-1 %	Butène-2 %		Isobutène %
		trans	cis	
$CH_3(CH_2)_3-$	76	18	6	0
$CH_3\diagdown\!\!\diagup CH-CH_2-$ CH_3	30	61	9	0
$CH_3\diagdown\!\!\diagup CH-$ C_2H_5	35	54	11	0
$(CH_3)_3C-$				100

En effet, le pentanoïque normal donne par électrolyse un carbocation primaire, qui par migration d'hydrogène, conduit à un carbocation identique à celui formé par électrolyse de l'acide méthyléthylacétique (schéma 1).

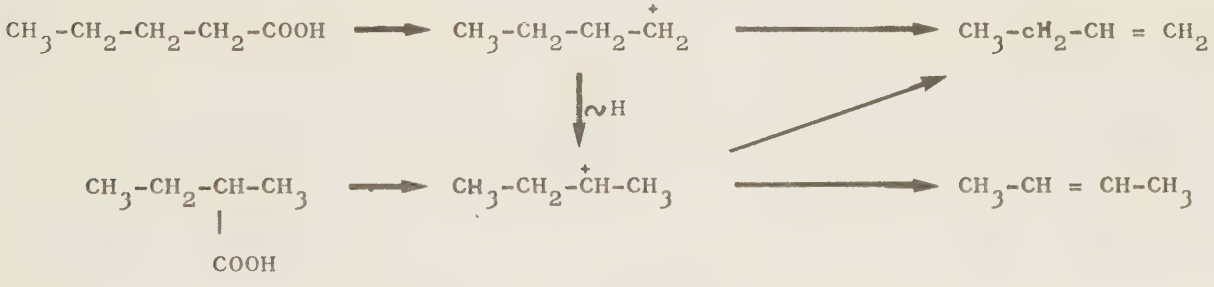


Schéma 1.

Si la transposition était totale, les pourcentages relatifs de butène-1 et de butènes-2 cis et trans devraient être comparables pour les deux acides. Or, le pentanoïque donne plus du double de butène-1 (76%) que l'acide méthyléthylacétique (35%). Par conséquent, la transposition du carbocation n-butyle primaire n'a pas été totale.

Ce résultat est à rapprocher de ceux de l'oxydation anodique des iodures d'alkyle ($RI \xrightarrow{-e} RI^{+\cdot} \longrightarrow R^+ + I^\cdot$) dans l'acétonitrile. Dans le cas de l'iodure

de n-butyle, les produits de substitution (amides) sont formés pour 68 % sans transposition (83). La différence fondamentale qui apparaît entre l'oxydation des iodures d'alkyle et celle des carboxylates correspondants, est que, dans le premier cas, l'élimination est de faible importance (rendement en produits de substitution isolés 70 % (83)), tandis que dans le deuxième cas, c'est la réaction prépondérante (85 % des produits, tableau IV.1). Cette différence de comportement a été attribuée à l'absence d'une base forte dans le milieu réactionnel

Pour l'électrolyse de l'acide isovalérique, comme dans le cas précédent, les produits de substitution sont formés uniquement à partir des carbocations transposés butyle secondaire et tertiobutyle (24).

Les carbocations formés par l'électrolyse de l'acide isovalérique (schéma 2) ne donnent pas de quantité appréciable d'isobutène. Ceci indique que le cation primaire isobutyle initialement formé s'est totalement transposé en carbocation tertiaire et secondaire. Donc, contrairement au cas précédent, on ne retrouve aucun produit issu du carbocation primaire. Ceci est de nouveau parallèle au comportement du carbocation formé par oxydation anodique de l'iodure d'isobutyle (83).

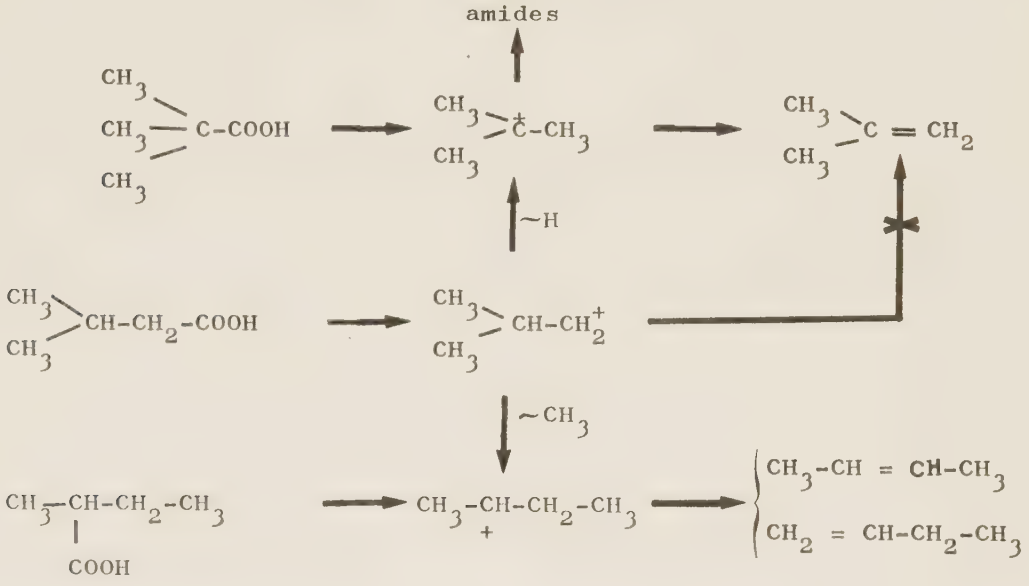


schéma 2.

Les considérations développées ci-dessus permettent de calculer le pourcentage d'élimination en fonction de la nature du carbocation (tableau IV.4)

Tableau IV.4

Variation du pourcentage d'oléfine formée en fonction de la nature du carbocation.

R^+ formé	Elimination %	
	Electrolyse	Solvolyse (84)
$CH_3-(CH_2)_2-CH_2^+$	100	
$CH_3 \diagdown CH^+ \diagup C_2H_5$	63	8,5
$(CH_3)_3C^+$	20	36,3

Les chiffres de ce tableau montrent que la proportion d'oléfine formée, dans le cas de l'électrolyse, diminue lorsque l'on passe du carbocation primaire au carbocation tertiaire. La variation se fait en sens inverse pour les carbocations formés par solvolyse. Cette constatation nous paraît venir à l'appui de la théorie de SCHLEYER et coll., selon laquelle les systèmes secondaires simples se solvolysent avec participation du solvant (77). En effet une telle hypothèse minimise pour les systèmes secondaires dans la solvolyse, l'intervention d'un carbocation donc la formation de produits d'élimination. Dans l'électrolyse par contre, on est sûr d'obtenir le carbocation sans intervention covalente d'aucune sorte puisque le schéma réactionnel est le suivant (85) :

$$RCOO^\bullet \longrightarrow R^\bullet \longrightarrow R^+$$

Nous pensons donc que les réactions d'électrolyse des acides sont un procédé intéressant pour accéder à la réactivité des carbocations. Elles permettent même d'obtenir sans ambiguité des carbocations primaires très difficiles à mettre en évidence par d'autres voies. Par ailleurs, en associant les résultats des produits d'élimination et de substitution on peut déterminer l'importance des réactions ioniques par rapport aux réactions radicalaires dans l'oxydation des acides pentanoïques. Le tableau IV.5 montre l'évolution de ce rapport avec la structure du groupe carboné.

Tableau IV.5

RCO_2H R=	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2-$	$CH_3 \diagdown CH-CH_2- \diagup CH_3$	$(CH_3)_3C-$
$\frac{R^+}{R^\bullet}$	1,04	2,30	19

La valeur particulière du rapport R^+/R° pour l'ion méthyl éthylacétate (=46) sera analysée ultérieurement (chapitre V).

PARTIE EXPERIMENTALE

A - GENERALITES

Les spectres ultraviolet (UV) ont été effectués en solution dans l'acétonitrile sur un spectrographe BECKMANN DB.

Les spectres infra-rouge (IR) ont été réalisés en solution dans $CH\,Cl_3$ (sauf indication contraire) avec un spectrophotomètre à réseaux PERKIN-ELMER 257.

Les spectres de résonnance magnétique nucléaire (RMN) ont été effectués en solution dans $C\,D\,Cl_3$ (sauf indication contraire) avec un appareil VARIAN A-60 fonctionnant sous une fréquence de 60 Mc/s. Les signaux décrits sont exprimés en valeur de δ (ppm) par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne.

Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un spectrographe de masse VARIAN-MAT modèle CH5 sous un potentiel d'ionisation de 70 eV.

Les points de fusion non corrigés ont été pris en tube capillaire au moyen de l'appareil du Dr. TOTTOLI (BUCHI).

Les études de chromatographie en phase gazeuse (CPV) ont été réalisées soit sur un appareil à détection par ionisation de flamme VARIAN modèle 1200 soit sur un appareil CARLE modèle 8000 à catharomètre. La nature des colonnes et les conditions opératoires seront précisées lors de l'exposé de chaque expérience.

L'acétonitrile utilisé comme solvant dans les électrolyses est purifié selon la technique précédemment décrite (87). Les solvants d'élution employés en chromatographie sur colonne (éther de pétrole, benzène, acétate d'éthyle) sont purifiés selon les méthodes décrites (88).

B - TECHNIQUE OPERATOIRE GENERALE

Les électrolyses sont effectuées dans une cellule de 250 cm^3 munie d'une jaquette thermostatique (T = 20°C) et d'un dispositif d'agitation magnétique. Sauf indication contraire, les compartiments ne sont pas séparés. Les électrodes sont en platine du type de HOLHARD. La source de tension utilisée est un potentiostat TACUSSEL PRT 40 auquel il est dans certains cas indispensable d'adjoindre une alimentation stabilisée P. FONTAINE U/I 150V-2A pour obtenir une intensité initiale de 0,5 A. La différence de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence (Ag/Ag^+ $10^{-2}M$) est contrôlée, à l'aide d'un millivoltmètre METRIX Vx 306 A. Dans la majorité des expériences la quantité d'élec-

tricité est mesurée soit par un intégrateur TACUSSEL IG4 monté dans le circuit de la contre électrode soit par un coulomètre LAUR KNUDSEN. La correspondance des mesures obtenues par ces deux appareils est correcte.

Les acides étudiés sont soit des produits commerciaux purifiés par distillation ou recristallisation soit des produits de synthèse préparés par carbonation des magnésiens correspondants. C'est le cas des acides méthyl éthyl acétique, pivalique et triphényl acétique (89). Leur pureté est vérifiée par les méthodes physiques et spectroscopiques usuelles (IR et RMN).

Les expériences sont effectuées sur un dizième de mole d'acide dont le tiers est neutralisée par la potasse. Le solvant est le mélange acétonitrile-eau ($3M.l^{-1}$). La réaction est arrêtée lorsque la quantité d'électricité correspond à deux Faradays par mole d'acide étudié. Le courant d'électrolyse est alors voisin du dizième de sa valeur initiale.

La méthode usuelle d'isolement (traitement habituel) comporte, après évaporation sous vide de l'acétonitrile,une extraction à l'éther du mélange réactionnel. L'acide non électrolysé est éliminé de la solution éthérée par un lavage avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 10 %. L'étude de cette solution aqueuse permet de déterminer après un traitement correspondant le poids d'acide non électrolysé qui sera déduit de la quantité d'acide de départ pour le calcul du rendement chimique. On constate par chromatographie sur colonne que l'acide étudié est le seul composé présent dans les eaux de lavage. L'acide benzoïque (composé d'oxydation ultérieure de la benzaldéhyde) n'est pas détecté dans l'oxydation de l'acide phénylacétique. La solution éthérée contenant le brut d'électrolyse est, après des lavages à l'eau successifs jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée sous vide.

Le brut ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice.

En règle générale, l'élution par l'éther de pétrole isole les hydrocarbures (lorsqu'il s'en forme) tandis que les esters et cétones sont séparés par un mélange éther de pétrole-benzène (80% - 20%), les alcools par le mélange éther de pétrole-benzène (20% - 80%), les N-acylamides par le benzène et les amides par un mélange benzène-acétate d'éthyle. La pureté de chaque fraction recueillie est contrôlée par son spectre IR et par la valeur de ses constantes physiques.
Plusieurs chromatographies sont quelquefois nécessaires pour obtenir une bonne séparation de certains mélanges ester-cétone ou alcool-N-acylamide. Les quantités des produits isolés sont exprimées en moles et sont représentées dans les différents tableaux par leurs pourcentages relatifs. Les rendements chimiques sont définis par le rapport (multiplié par 100) du nombre total de mole de produits isolés au nombre de mole d'acide électrolysé. Ils seront appelés "rendements bruts" lorsque l'on ne tiendra pas compte de la fraction d'acide non électrolysé.

C - DESCRIPTION DES EXPERIENCES

I - Oxydation de ϕCH_2COOH sur une anode de platine dans l'acétonitrile.

- Expérience 1 a :

L'électrolyse est effectuée sur 15g. d'acide (0,11 mole) neutralisés partiellement par 2g. de potasse (0,037 mole) en solution dans le milieu acétonitrile-eau ($3M.l^{-1}$). L'intensité initiale est fixée à 0,5 A en imposant un potentiel anodique de 4,5 V. La différence de potentiel (Va - Vc) est voisine de 20 V. L'expérience est arrêtée lorsque l'intensité du courant tombe au dizième de sa valeur initiale (durée 18 h.) ce qui correspond approximativement à un échange de deux électrons par mole d'acide étudié.

Par chromatographie en phase gazeuse (colonne SE 30, débit d'azote R : 20 $ml.mn^{-1}$, appareil VARIAN 1200) on ne détecte pas la présence de toluène dans le brut réactionnel.

Après traitement de ce brut, on recueille 2g. de produits qui sont chromatographiés sur 40g. de silice.
112 mg. de diphényl-1,2 éthane 1 (5,4 %) sont élués à l'éther de pétrole ; 173 mg. d'ester 2 (6,7 %) sont séparés par l'éluant éther de pétrole-benzène (20 % - 80 %) ; 466 mg. de N-acylamide 4 (15,3 %) par le benzène et 288 mg. d'alcool benzylique 3 (23,3 %) par le mélange benzène-acétate d'éthyle (80 % - 20 %) ; 842 mg. de N-benzylacétamide 5 (49,4 %) par le mélange benzène-acétate d'éthyle (50 % - 50 %) .
Le rendement chimique de l'électrolyse est de 15 %.
Les différents produits isolés ont été caractérisés par les méthodes habituelles d'identification présentées ultérieurement.

- Expérience 1 b :

La même électrolyse effectuée sous une intensité initiale de 0,8 A conduit après le traitement habituel du brut réactionnel à 3,14 g. de mélange. Les mêmes solvants d'élution permettent d'isoler 350 g. de diphényl-1,2 éthane 1 (11 %) ; 380 mg. d'ester 2 (9,2 %) ; 682 mg. d'alcool 3 (33 %) ; 860 mg. de N-acylamide 4 (17,6 %) et 800 mg d'amide 5 (29,2 %).

- Expérience 1 c :

L'influence de la nature de la base est analysée dans cette expérience. L'électrolyse est effectuée sur 15 g d'acide (0,11 mole) partiellement neutralisés par 3,6 g de triethylamine (0,036 mole) en solution dans le mélange acétonitrile-eau ($3\ M.l^{-1}$). L'intensité du courant d'électrolyse est fixée initialement à 0,8 A. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode est

voisine de 30 V. L'électrolyse est arrêtée après un échange de deux électrons par mole d'acide (durée 13 h).
Après traitement habituel on récupère 5,4 g. d'un mélange qui est chromatographié sur 80 g de silice. Par élution avec les solvants précédemment indiqués on obtient :
870 mg de dibenzyle 1 (17,7 %) ; 630 mg d'ester 2 (10,2 %) ; 490 mg d'alcool 3 (16,8 %) ; 1705 mg du N-acylamide 4 (23,5 %) et 1292 mg d'amide 5 (31,8 %).
Le rendement chimique de l'électrolyse est de 28 %.

- Expérience 1 d :

L'influence de la teneur en eau de l'acétonitrile est mise en relief dans cette électrolyse. Elle est effectuée sur 15 g d'acide (0,11 mole) dont le dizième est neutralisé par 1,1 ml de triéthylamine (0,011 mole) en solution dans 200 ml d'acétonitrile traité de façon à contenir au maximum $5.10^{-2} M.l^{-1}$ d'eau [dosage KARL FISCHER selon la technique mise au point par BIZOT(90)] .
Ces conditions d'électrolyse sont celles définies par WILSHIRE (48).

Pour obtenir une intensité initiale de 0,8 A il faut imposer entre les électrodes une différence de potentiel de 36 V. Par opposition aux électrolyses dans le milieu acétonitrile-eau, on constate ici l'apparition sur l'anode d'une couche d'un produit de polymérisation insoluble dans les solvants organiques. Ce film d'adsorption est responsable de la diminution du courant d'électrolyse. Les électrodes sont nettoyées toutes les heures par passage à la flamme d'un bec BUNSEN.

Dans ces conditions l'électrolyse est terminée au bout de 16 heures (détermination coulométrique). Après le traitement habituel, on recueille 6,1 g d'un mélange qui est chromatographié sur 80 g de silice. On obtient :
2,3 g de diphényl-1,2 éthane 1 (50,7 %) ; 0,65 g d'ester 2 (11,6 %) ; 1,56 g de N-acylamide 4 (23,5 %) ; 0,53 g d'amide 5 (14,2 %).
Le rendement chimique est de 27 %.

Les caractéristiques spectrales et les constantes physiques des composés isolés sont comparées à celles décrites dans la littérature. En dehors du N-acylamide 4 les produits isolés des électrolyses de l'acide phénylacétique ont déjà été observés (6,7).

CARBURE 1

F = 51 - 52° (éther de pétrole) , litt F = 51° (48)

Analyse C_{14} H_{14}				
	calculé	%	C 92,26	H 7,74
	trouvé		92,25	7,74

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un produit de référence.

ESTER 2

IR $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1}

RMN singulets à 4,6 ppm (2H) et à 5,04 ppm (2H) et à 7,2 ppm (5H)

ALCOOL 3

Les caractéristiques spectrales (IR et RMN) sont identiques à celles du produit commercial.

N-ACYLAMIDE 4

F = 53 - 54°C ($CHCl_3$)

Analyse $C_{17}H_{17}O_2N$ Calc % C 76,38 H 6,41 O 11,97 N 5,24

M = 267 Tr 77,05 6,39 11,91 4,97

IR ν C = O 1710 cm^{-1} ; UV (CH_3CN) : max (λ) = 232 nm (3300)

ν C - N 1250 cm^{-1}

RMN 2 signaux CH_2 singulet à 4,8 et 3,9 ppm

1 signal C_6H_5 singulet à 7,12 ppm

1 signal CH_3 singulet à 2,2 ppm

Spectrographie de masse : Pic moléculaire $\dot{M}^+$ à 267

$\frac{m}{e}$ (%)						
	43 (30)	65 (23)	77 (41)	79 (72)	91 (100)	
	105 (11)	106 (41)	107 (45)	108 (80)	118 (35)	
	126 (12)	148 (10)	150 (15)	165 (3)	179 (4)	226 (3)
$\dot{M}^+$	267 (15)					

AMIDE 5

Identifiée par comparaison des propriétés physiques et spectrales avec celles d'un échantillon de référence obtenu par une réaction de SCHOTTEN-BAUMANN entre le benzylamine et le chlorure d'acétyle (35).

F = 60 °C (AcOEt)

IR ν_{NH} (libre) 3440 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ 1660 cm^{-1}

RMN (CCl_4) CH_3 singulet à 1,75 ppm

CH_2 doublet centré à 4,15 ppm (J = 6 cps)

C_6H_5 signal à 7,10 ppm

NH massif centré à 7,7 ppm

II - Oxydation de ϕ_2CH COOH sur anode de platine dans l'acétonitrile.

- Expérience 2 a :

L'électrolyse est effectuée sur 15 g d'acide (0,07 M) neutralisés partiellement par 1,32 g de potasse (24 mM) en solution dans le milieu acétonitrile-eau (3 $M.l^{-1}$). Le pH est 5,9. L'intensité initiale est fixée à 0,5 A en imposant un potentiel anodique de 4,2 V. La différence de potentiel ($V_A - V_C$) reste dans toute l'expérience inférieure à 15 V. L'électrolyse est arrêtée lorsque la quantité d'électricité correspond à un échange de deux électrons par mole d'acide étudié (durée 18 h.).
Après traitement du brut réactionnel, on récupère 5,8 g d'un mélange qui est chromatographié sur 80 g de silice.
140 mg de tétraphényl-1,2 éthane 6 (2,2 %) sont élués à l'éther de pétrole ; 150 mg d'ester 7 (2,1 %) avec le mélange éther de pétrole-benzène (80 % - 20 %). L'éluant éther de pétrole-benzène (50 % - 50 %) permet d'isoler 560 mg de benzophénone 9 (16 %) et 2 710 mg d'alcool 8 (76,2 %) ; 200 mg d'amide 10 (3,5 %) sont élués avec le mélange benzène-acétate d'éthyle (50 % - 50 %).
Le rendement chimique de l'électrolyse est de 40 %.

Les caractéristiques physiques et spectrales des différents produits seront présentées après la description de l'expérience 2c. L'identification des fractions isolées est obtenue par comparaison avec ces déterminations.

- Expérience 2 b :

L'influence du potentiel anodique est étudiée dans cette expérience.

L'électrolyse est effectuée sur 15 g d'acide (0,07 mole) et 1,32 g de potasse (0,023 M) dans le milieu acétonitrile-eau (3 $M.l^{-1}$) sous un potentiel anodique de 2 volts. Le courant d'électrolyse est de 0,2 A et ($V_A - V_C$)= 17 volts
Au bout de 24 h. le courant d'électrolyse correspond au dizième de sa valeur initiale. On recueille après le traitement habituel 6,1 g de produits qui sont chromatographiés sur 100 g de silice.
100 mg d'éther 11 (1,1 %) sont isolés par le mélange éther de pétrole-benzène (80 % - 20 %). L'éluant composé de volumes égaux de benzène et d'éther de pétrole sépare 1 160 mg d'ester 7 (10,7 %) puis 950 mg de benzophénone 9 (18,2 %); 3 070 mg d'alcool 8 (70 %) sont obtenus par élution au benzène.
Le rendement chimique de l'électrolyse est 41 %.

- Expérience 2 c :

L'oxydation de l'acide diphénylacétique est analysée sous le potentiel anodique de 2 volts dans le milieu acétonitrile-triéthylamine. La teneur en eau du solvant est voisine de $5.10^{-2} M.l^{-1}$ et le rapport acide/base est égal à 10. Le courant d'électrolyse a une valeur initial de 0,13 A.

L'utilisation des mêmes solvants d'élution permet d'isoler avec un rendement chimique de 38 % les produits suivants : carbure 6 (7,1 %) ; ester 7 (51,5 %) ; cétone 9 (25 %) ; alcool 8 (16,4 %).

L'identification de ces différents composés est faite par comparaison avec les déterminations physiques et caractéristiques spectrales indiquées ci-dessous.

CARBURE 6

F = 208°C (éther de pétrole) litt F = 209°c (90)

Analyse	$C_{26} H_{22}$	Calc %	C 93,37	H 6,63
		Tr	98,86	6,70

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un produit de synthèse (91)

ESTER 7

F = 107°C (éther de pétrole) litt 106° (65)

Analyse	$C_{27} H_{22} O_2$	Calc %	C 85,68	H 5,86	O 8,46
	M = 378	Tr	85,79	5,65	8,49

IR $\nu_{C=O}$: 1740 cm^{-1}

RMN : 1 signal singulet correspondant à 2H à 5,08 ppm
2 pics correspondant à 20H à 7,18 et 7,20 ppm

Spectrographie de masse : Pic moléculaire $M^{\cdot+}$ à 378 (6)

$\frac{m}{e}$ (%) : 77 (8) 105 (8) 152 (40) 165 (52)
166 (33) 167 (100) 168 (51) 333 (6)

Les caractéristiques de ce produit ont été comparées à celles d'un échantillon préparé selon (2).

ALCOOL 8

F = 66°C (éther de pétrole) litt 68°c (65)

Les spectres IR et RMN sont identiques au produit de synthèse préparé par réduction de la benzophénone (2).

RMN : 2 signaux singulets à 5,5 ppm et à 2,9 ppm
1 signal singulet à 7,18 ppm correspondant à 10 H.

CETONE 9

F = 49°C (éther de pétrole) litt 46° - 49° C.

DNP : 236°C litt 238°C.

Analyse $C_{13}H_{10}O$	Calc %	C 85,69	H 5,53
	Tr	85,43	5,45

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux du produit commercial.

AMIDE 10

F = 146 -150°C ($CHCl_3$)

Analyse $C_{15}H_{15}ON$	Calc %	C 79,97	H 6,71	N 6,22
	Tr	79,74	6,83	6,46

IR $\nu_{C=O}$ 1 670 cm^{-1} ; ν_{NH} 3410 cm^{-1}

RMN signal singulet (CH_3) à 1,95 ppm
signal doublet (CH) à 6,3 ppm (J = 7 cps)
Massif correspondant à 11 H à 7,3 ppm

Spectrographie de Masse : Pic moléculaire $\dot{M}^+$ à 225

$\frac{m}{e}$ (%)	105 (25)	165 (53)	167 (84)	168 (100)
	169 (14)	182 (27)	225 (43)	

ETHER 11

F = 107 - 108°C litt 109°

Analyse $C_{26}H_{22}O$	Calc %	C 89,11	H 6,33	O 4,57
	Tr	88,75	6,38	4,83

IR ν_{C-OC} 1 190 cm^{-1}

RMN signal singulet correspondant à 2H à 5,32 ppm
signal singulet correspondant à 20H à 7,28 ppm

Spectrographie de masse

$\frac{m}{e}$ (%)	77 (15)	155 (42)	167 (100)	168 (74)
	183 (75)	244 (4)	273 (10)	

le pic moléculaire $\dot{M}^+$ = 350 n'est pas observé.
(le signal 273 correspond à $\dot{M}^+$-77).

I.3 - Electrolyse de ϕ_3C COOH dans le milieu acétonitrile-eau.

- Expérience 3 :

5 g d'acide triphényl acétique (17,3 mM) sont neutralisés par 0,33 g de potasse (5,8 mM) dans le solvant acétonitrile-eau ($3M.l^{-1}$). Ces conditions correspondent à la limite de solubilité de l'acide dans le milieu réactionnel.
Les electrodes sont en platine, les compartiments ne sont pas séparés.
L'électrolyse est effectuée sous un potentiel anodique contrôlé de 3 volts. Le courant d'électrolyse est de 0,5 A et $V_A - V_C = 20$ volts.
L'expérience est poursuivie jusqu'à ce que le courant tombe au dizième de sa valeur initiale (durée 24 h).
Après le traitement habituel, on récupère 2,8 g de brut qui sont chromatographiés sur 30 g de silice. l'élution par le mélange éther de pétrole-benzène (50 % - 50 %) isole 92 mg (0,18 mM) de péroxyde 12 (3 %). Le mélange benzène-éther de pétrole (80 % - 20 %) élue 1 580 mg (6,08 mM) de triphényl méthanol 13 (97 %). 470 mg d'acide triphénylacétique non éliminé au lavage sont récupérés par le mélange benzène - acétate d'éthyle (80 % - 20 %).
Le traitement des eaux de lavage permet de recueillir 1,5 g d'acide non électrolysé. On a tenu compte de ces quantités d'acide récupéré pour évaluer à 60 % le rendement chimique de l'électrolyse.

PEROXYDE 12

F = 186°C litt 186°C (92)

Les spectres IR et RMN sont identiques au produit de synthèse préparé selon (93).

ALCOOL 13

F = 162°C litt 163°C

Les caractéristiques spectrales sont identiques à celles d'un échantillon de référence.

Analyse	$C_{19}H_{16}O$	Calculé %	C 87,66	H 6,19
		Trouvé	87,60	6,20

II - Oxydation des acides phénylacétiques dans l'acétonitrile "anhydre".

II.1 - Electrolyse de ϕCH_2COOH :

a) Sur une anode de platine.

- Expérience 4 :

15 g d'acide (0,11 mole) sont partiellement neutralisés par une solution de 1,1 g de triéthylamine (0,01 mole) dans 200 ml d'acétonitrile. La teneur en eau du solvant est inférieure à 5.10^{-2} $M.l^{-1}$. Les compartiments ne sont pas séparés. Le courant d'électrolyse est initialement fixé à 0,8 A en imposant une différence de potentiel $(V_A - V_C)$ de 40 volts. Le potentiel anodique est égal à 6,5 volts.

L'anode se recouvre au cours de l'électrolyse d'une pellicule de produits de polymérisation qui doit être enlevée régulièrement au cours de l'expérience pour maintenir les conditions d'électrolyse.
L'électrolyse est considérée comme terminée au bout de 24 h. Cette durée correspont à 2 Faradays par mole d'acide électrolysé et à un courant d'électrolyse égal au dizième de sa valeur initiale.

On obtient après le traitement habituel 6,15 g d'un mélange de produits qui sont chromatographiés sur 100 g de silice.
2,3 g (12,7 mM) de diphényl-1,2 éthane 1 (50,7 %) sont élués à l'éther de pétrole ; 0,652 g (2,9 mM) d'ester 2 sont séparés par le mélange éther de pétrole - benzène (80 % - 20 %) et 1,56 g (5,85mM) de N-acylamide 4 (23,5 %) par le benzène. Le mélange benzène-acétate d'éthyle (50 % - 50 %) puis l'acétate d'éthyle pure isole 0,53 g (3,55 mM) de N-benzylacétamide 5 (14,2 %).
Ces produits sont identifiés par comparaison des caractéristiques physiques avec les valeurs indiquées à la suite de l'expérience 6. Compte tenu de la quantité d'acide non électrolysé, le rendement chimique de l'électrolyse est égal à 27 %.

b) Sur une anode de carbone vitreux.

Dans les deux expériences suivantes nous avons utilisé une anode de carbone vitreux (qualité V-25 carbone Lorraine) de forme cylindrique (ϕ:5cm ; h = 4,3 cm) et une cathode en platine. Les compartiments ne sont pas séparés. Les électrolyses sont effectuées sur 15 g d'acide (0,11 mole) partiellement neutralisés par 1,1 g de triéthylamine (0,01 mole) en solution dans 200 ml d'acétonitrile. Les expériences sont poursuivies jusqu'à ce que le courant d'électrolyse corresponde au dizième de sa valeur initiale. L'anode doit être régulièrement nettoyée pour enlever la pellicule de produits de polymérisation.

- Expérience 5 a :

Le courant d'électrolyse est initialement égal à 0,8 A en imposant une différence de potentiel $(V_A - V_C)$ égale à 50 volts. Le potentiel anodique prend la valeur de 12 volts qui reste constante au cours de l'expérience (durée 17 h).
Après le traitement habituel, on récupère 7,7 g de produits qui sont chromatographiés sur 80 g de silice.
4,11 g (22,6 mM) d'hydrocarbure 1 (61,7 %) sont élués par l'éther de pétrole ; 1,18 g (5,22 mM) d'ester 2 (14,3 %) sont séparés par le mélange éther de pétrole benzène (90 % 10 %) ; 1,66 g (6,26 mM) de N-acylamide 4 (17,1 %) par le benzène et 370 mg (2,5 mM) d'amide 5 (6,9 %) par le mélange benzène-acétate d'éthyle (80 % - 20 %). Le rendement chimique est de 40 %.
L'identification des différentes fractions est obtenue par comparaison avec les caractéristiques physiques exposées dans l'expérience 6.

- Expérience 5 b :

La même électrolyse est effectuée sous un courant initialement fixé à 1,8 A en imposant entre l'anode et la cathode une différence de potentiel de 100 volts. L'électrolyse est arrêtée au bout de 6 h (i = 0,18 A).

Avec un rendement chimique de 45 % on recueille les produits suivants après une chromatographie sur colonne de silice :
5,422 g (29,6 mM) d'hydrocarbure 1 (66 %) ; 1,98 g (8,75 mM) d'ester 2 (19,5 %); 1,06 g (4 mM) de N-acylamide 4 (9 %) et 0,39 g (2,57 mM) d'amide 5 (5,5 %).

L'identification des différentes fractions est obtenue par comparaison avec les caractéristiques des produits purs (expérience 6).

c) Sur une anode de graphite.

- Expérience 6 :

L'anode est constituée par une baguette de graphite (9,2 mm de diamètre - qualité spectrographie N° 207 Carbone Lorraine). La cathode est en platine. Les conditions opératoires sont les suivantes :
15 g d'acide (0,11 mole) neutralisés par 0,01 mole de triéthylamine dans 200 ml d'acétonitrile. L'intensité du courant d'électrolyse est initialement de 0,8 A en imposant une différence de potentiel $(V_A - V_C)$ de 170 volts. La durée de l'expérience est de 20 h.

Avec un rendement chimique de 35 % les produits suivants sont séparés par chromatographie sur colonne de silice :
1,82 g (10^{-2} mM) d'hydrocarbure 1 (35,7 %) ; 0,98 g (4,3 mM) d'ester 2 (15,7 %) ; 2,47 g (9,26 mM) de N-acylamide 4 (33 %) et 0,66 g (4,4 mM) d'amide 5 (15,6 %).

CARBURE 1

F = 51 - 52°C (éther de pétrole) litt F = 51°

Analyse $C_{14}H_{14}$ Calc % C 92,26 H 7,74
Tr 92,20 7,74

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un produit de référence.

ESTER 2

Analyse $C_{15}H_{14}O_2$ Calc % C 79,62 H 6,24
Tr 79,74 6,23

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un produit de référence préparé selon (2).

N-ACYLAMIDE 4

F = 54°C

Analyse $C_{17}H_{17}O_2N$ Calc % C 76,38 H 6,41 O 11,97
Tr 76,79 6,39 11,91

IR ($CHCl_3$) $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1} et UV λ_{Max} (ε) = 232 nm (3300)

RMN 2 CH_2 singulet à 4,8 et 3,9 ppm
1 CH_3 singulet à 2,2 ppm
signal à 7,12 ppm correspondant à 5 H

Spectrographie de masse : Pic moléculaire à 267 (15)

$\frac{m}{e}$ (%)					
43 (30)	65 (23)	77 (41)	79 (72)	91 (100)	
105 (11)	106 (41)	107 (45)	108 (80)		

AMIDE 5

F = 60 - 61°C (éther de pétrole-chloroforme) litt 60°C

Analyse $C_9H_{11}ON$ Calc % C 72,45 H 7,43 N 9,39
Tr 72,30 7,41 9,36

I R ($CH Cl_3$) ν_{N-H} 3440 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ 1660 cm^{-1}

RMN CH_3 singulet à 1,75 ppm
CH_2 doublet centré à 4,2 ppm (J = 6 cps)
signal singulet correspondant à 5H à 7,1 ppm
massif correspondant à 1H centré à 7,8 ppm

Ce produit est identique à l'amide obtenu par synthèse

II.2 - Electrolyse de l'acide phényl-2 butyrique :

a) Sur anode de platine.

- Expérience 7 :

L'électrolyse est réalisée sur 15 g d'acide (0,9 mole) en solution dans le milieu acétonitrile-triéthylamine (0,09 mole) avec une intensité initiale de 0,8 A. Les électrodes de platine sont portées à une différence de potentiel de 60 volts. L'expérience est arrêtée au bout de 18 h (i = 0,08 A). Après le traitement habituel, on récupère 9,6 g d'un mélange de produits qui sont chromatographiés sur 75 g de silice.
3,47 g (14,6 mM) carbure 13 (41,9 %) sont isolés à l'éther de pétrole ; 1,6 g (5,6 mM) d'ester 14 (16,2 %) avec le mélange éther de pétrole-benzène (90 % - 10 %) ; 2,8 g (8,7 mM) de N-acylamide 15 (25,2 %) sont élués par le mélange éther de pétrole-benzène (70 % - 30 %) puis le benzène ; 1 g (3,5 mM) d'amide 16 (10,3 %) avec le mélange benzène-acétate d'éthyle (90 % - 10 %) et 0,4 g (2,2 mM) d'amide 17 par l'éluant benzène-acétate d'éthyle (50 % - 50 %).

Le rendement chimique de l'électrolyse est de 44 % compte tenu des 1,8 g d'acide récupéré lors du traitement des eaux de lavage.

Les produits sont identifiés par comparaison aux propriétés physiques des échantillons de référence (expérience 8).

b) Sur anode de Carbone Vitreux.

- Expérience 8 :

L'électrolyse est effectuée sur le même mélange réactionnel en utilisant une anode de carbone cylindrique (ϕ=5cm) et une cathode de platine. Le courant d'électrolyse est initialement de 0,8 A en portant les électrodes à une différence de potentiel de 60 Volts. L'intensité tombe au dizième de sa valeur initiale au bout de 16 h.
Après le traitement habituel, on obtient 10 g de mélange de produits qui sont chromatographiés sur 80 g de silice. En utilisant les mêmes éluants que précédemment (expérience 7) on isole :
3,42 g (14,4 mM) de carbure 13 (40,7 %) ; 1,2 g (4,2 mM) d'ester 14 (12 %) ; 2,56 g (7,9 mM) de N-acylamide 15 (22,5 %) ; 1,67 g (6 mM) d'amide 16 (16,8 %) et 0,5 g (2,8 mM) d'amide 17 (8 %).
Rendement de l'expérience: 45 %.

CARBURE 13

F = 85 - 87°C litt F = 89°C (94)

Analyse $C_{18}H_{22}$	Calc %	C 90,70	H 9,30
	Tr	90,60	9,27

ESTER 14

Analyse $C_{19}H_{22}O_2$ Calc % C 80,81 H 7,85
Tr 80,34 7,90

Les spectres IR et RMN sont identiques à un échantillon de référence (35).

IR $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1}

N-ACYLAMIDE 15

Analyse $C_{21}H_{25}O_2N$ Calc C 77,98 H 7,79 N 4,33
Tr 78,05 7,80 4,30

IR : $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1}

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un échantillon de référence 35

AMIDE 16

F = 108 °C (chloroforme)

IR : $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} et ν_{N-H} 3430

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un composé de référence (35).

AMIDE 17

F = 78°C (chloroforme)

IR : $\nu_{C=O}$ 1665 cm^{-1} et ν_{N-H} 3440 et 3330 cm^{-1}

RMN : 1 triplet CH_3 à 0,9 ppm ; 1 quadruplet CH_2 à 1,60 ppm ;
1 méthyle singulet à 1,8 ppm ; 1 quadruplet CH à 4,7 ppm ;
1 signal à 7,1 ppm correspondant à 5H et 1 NH doublet à 8,3 ppm.

Les caractéristiques spectrales sont identiques à celles d'un produit de référence (35).

II.3 - Electrolyse de l'acide diphénylacétique.

a) Sur anode de platine.

- Expérience 9 :

L'électrolyse est réalisée sur 15 g d'acide (0,071 mole) en solution dans 200 ml d'acétonitrile contenant 7 mM de triéthylamine. L'intensité du courant (I = 0,8 A) est obtenue en fixant le potentiel anodique à 3,7 V et la différence de potentiel (V_A - V_C) à 40 V.

L'électrolyse est arrêtée lorsque l'intensité tombe au dizième de sa valeur initiale (durée 12 h). Après le traitement habituel, on obtient 11,3 g qui sont chromatographiés sur 160 g de silice.

L'élution par le mélange éther de pétrole-benzène (95 % - 5 %) isole 3,59 g (10,8 mM) de carbure 6 (36,7 %) ; le mélange éther de pétrole-benzène (80 % - 20 %) sépare 5,54 g (14,6 mM) d'ester 7 (50,1 %) ; 0,28 g (1,5 mM) d'alcool 8 (5,2 %) sont élués par le benzène ; 0,51 g (1,2 mM) de N-acylamide 18 (4,1 %) sont élués par le mélange benzène-acétate d'éthyle (90 % - 10 %) tandis que 0,25 g d'amide 10 (3,9 %) sont isolés par le mélange benzène-acétate d'éthyle (50 % - 50 %).

Le traitement des eaux de lavage permet de récupérer 1,5 g d'acide non électrolysé. Le rendement chimique est de 45,5 %.

Les différentes fractions éluées en chromatographie sont identifiées en comparant leurs propriétés physiques à celles des échantillons de référence reportées dans l'expérience 11 b.

b) Sur anode de graphite.

- Expérience 10 :

Le même mélange réactionnel (0,07 mole d'acide en solution dans 200 ml d'acétonitrile contenant 7 mM de triéthylamine) est électrolysé avec une anode de graphite (diamètre 9,2 mm - qualité spectrographique N° 207. Le Carbone Lorraine). L'intensité de 0,8 A est obtenue en portant l'anode et la cathode (Pt) à une différence de potentiel de 100 Volts. L'expérience dure 12 h (I=0,08A)

Après le traitement habituel; on récupère 10 g d'un mélange de produits qui sont chromatographiés sur 100 g de silice. L'utilisation des mêmes éluants permet de séparer 1 g de carbure 6 (12,3 %) ; 5,55 g d'ester 7 (61,5 %) 0,72 g d'alcool 8 (15,9 %) ; 0,53 g de N-acylamine 18 (5,1 %) et 0,4 g d'amide 10 (5,2 %). Le rendement (brut) de l'expérience est de 35 %.

c) Sur anode de Carbone Vitreux.

- Expérience 11 a :

Le même mélange réactionnel (expérience 10) est électrolysé avec

une anode de carbone vitreux (cylindre de 5 cm de diamètre - qualité V 25 le Carbone Lorraine) et une cathode de platine. Un courant de 0,8 A est obtenu en fixant le potentiel anodique à 4,2 Volts et $(V_A - V_C) = 50$ Volts. L'expérience dure 12 h (I=0,08 A).

Après le traitement habituel, on récupère 8,9 g de produits qui sont chromatographiés sur 65 g de silice. L'utilisation des mêmes solvants d'élution permet de séparer les produits suivants :
0,25 g de carbure 6 (2,8 %) ; 6,76 g d'ester 7 (7,05 %) ; 1,03 g d'alcool 8 (22,1 %) ; 0,16 g de N-acylamide 18 (1,5 %) et 0,23 g d'amide 10 (3,1 %). Le rendement chimique brut (non corrigé de la quantité d'acide non électrolysé) est de 36,4 %.

Les différentes fractions sont identifiées par comparaison des propriétés physiques avec celles décrites dans l'expérience suivante.

- Expérience 11 b :

Dans les mêmes conditions opératoires que l'expérience 11 a , l'électrolyse est effectuée sous un potentiel anodique contrôlé de 2 Volts. Le courant est de 0,2 A et $(V_A - V_C) = 12$ V. L'expérience dure 24 h (I=0,02 A).

Après le traitement habituel, on récupère 11 g de produits qui sont séparés par chromatographie sur une colonne de silice (100 g) en utilisant les éluants précédemment décrits. On obtient les produits suivants :
90 mg de carbure 6 (0,8 %) ; 9,06 g d'ester 7 (73,9 %) ; 40 mg de benzophénone 9 (0,7 %) ; 1,09 g d'alcool 8 (18,3 %) ; 0,1 g de N-acylamide 18 (0,8 %) et 0,4 g d'amide 10 (5,5 %).
Le rendement brut de l'expérience est de 46 %.

CARBURE 6

F = 208°C (éther de pétrole) Litt F = 209°C (90)

Analyse $C_{26}H_{22}$	Calc %	C 93,37	H 6,63	
	Tr	92,89	6,70	

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un produit de synthèse (91)

ESTER 7

F = 107°C (éther de pétrole) Litt 106°C (65)

Analyse $C_{27}H_{22}O_2$	Calc %	C 85,68	H 5,86	O 8,46
	Tr	85,79	5,65	8,49

IR : $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1}

RMN : 1 singulet à 5,08 ppm correspondant à 2H
2 pics à 7,18 et 7,2 ppm correspondant à 20 H.

Spectrographie de Masse : Pic moléculaire à 378.

$\frac{m}{e}$ (%)					
	77 (8)	105 (8)	152 (40)	165 (52)	166 (33)
	167 (100)	168 (51)	333 (6)	378 (10)	

Les caractéristiques physiques sont identiques à celles d'un échantillon de référence préparé selon (88).

CETONE 9

F = 46° (éther de pétrole) Litt F = 47°C

Analyse $C_{13}H_{10}O$

	C	H
Calc %	85,69	5,53
Tr	85,43	5,45

Les analyses IR et RMN sont identiques à ceux du produit commercial.

ALCOOL 8

F = 66° (éther de pétrole) Litt F = 68°C (65)

Les spectres IR et RMN sont identiques au produit de synthèse préparé par réduction de la benzophénone (88).

N-ACYLAMIDE 18

F = 115 - 117°

Analyse $C_{29}H_{25}O_2N$

	C	H	O	N
Calc %	83,03	6,01	7,63	3,34
Tr	82,39	5,91	7,83	3,02

IR : $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1} UV : $\lambda_{Max}(\varepsilon)$: 206(3.700)

RMN singulet à 7,2 ppm correspondant à 20 H
signaux à 6,6 ppm correspondant au proton voisin de l'azote et à 5,6 ppm correspondant au proton voisin du carbonyle.
singulet à 2,2 ppm dû aux protons méthyles.

Spectre de masse M^+ = 419

$\frac{m}{e}$ (%)					
	77 (10)	105 (16)	152 (22)	167 (100)	182 (30)
	194 (28)	374 (14)	419 (10)		

AMIDE 10

F = 146 - 147°

Analyse $C_{15}H_{15}ON$

	C	H	N
Calc %	79,97	6,71	6,22
Tr	79,74	6,80	6,46

IR : ν_{N-H} (libre) 3440 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1}

RMN : singulet à 2,4 ppm correspondant à CH_3
singulet à 5,3 ppm dû à CH et signal centré à 7,3 ppm correspondant à 11 H.

Spectre de masse : pic moléculaire $\dot{M}^+$ = 225

$\frac{m}{e}$ (%)						
77(12)	104 (22)	105 (25)	115 (5)	148 (20)	152 (22)	165(53)
166 (20)	167 (84)	168 (100)	182 (27)	193 (5)		
221 (10)	224 (10)	225 (43)				

II.4 - Electrolyse de l'acide triphénylacétique.

L'acide triphénylacétique étant peu soluble dans l'acétonitrile, l'électrolyse est réalisée sur 14,4 g (0,05 mole) neutralisés par la triéthylamine (0,05 mole) en solution dans 200 ml d'acétonitrile "anhydre". l'oxydation électrochimique est faite soit sur une anode de platine (expérience 12) soit sur une anode de carbone vitreux (expérience 13). Les compartiments ne sont pas séparés.

a) Anode de platine.

- Expérience 12 :

Pour obtenir une intensité voisine de 0,8 A il faut imposer une différence de potentiel (V_A - V_C) de 140 Volts. Après 10 h d'électrolyse, l'intensité est tombée au dizième de sa valeur initiale.
Après le traitement habituel, on récupère 8,1 g de mélange de produits qui sont séparés par deux chromatographies sur 50 g de silice.
0,25 g (1,18 mM) de carbure 19 (7 %) sont élués par le mélange éther de pétrole benzène (90 % - 10 %) ; le mélange éther de pétrole -benzène (50 % - 50 %) élue 0,42 g (0,8 mM) de péroxyde 11 (4,7 %) puis 0,12 g d'ester 20 (1,3 %); 3,88 g d'alcool 12 (87 %) sont obtenus par le mélange éther de pétrole-benzène (30 % - 70 %) tandis que le benzène élue 3,47 g d'acide triphényl acétique. Le traitement des eaux de lavage permet également de récupérer 3,8 g d'acide non électrolysé.
En tenant de ces fractions d'acide non électrolysé, le rendement chimique est de 64 % .

b) Anode de Carbone Vitreux.

- Expérience 13 :

Le courant d'électrolyse de 0,8 A est obtenu en portant l'anode de carbone et la cathode de platine à une différence de potentiel de 140 Volts. L'expérience dure 20 h (I=0,08). Après le traitement habituel, on récupère 6,8 g

d'un mélange de produits qui sont chromatographiés sur 80 g de silice. 0,95 g (3,9 mM) de carbure 19 (28 %) sont élués par le mélange éther de pétrole benzène (90 % - 10 %) ; 0,15 g d'ester (2,2 %) avec le mélange (80 % - 20 %) ; 2,53 g (9,74 mM) d'alcool 12 sont séparés par le mélange éther de pétrole - benzène (30 % - 70 %) tandis que 3,01 g d'acide triphénylacétique sont recueillis par le benzène puis par le mélange benzène-acétate d'éthyle (50 % - 50 %). Le traitement des eaux de lavage permet d'isoler également 3,9 g d'acide non électrolysé. Le rendement chimique est de 54 %.

CARBURE 19

F = 92° Litt F = 92°

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un échantillon de référence.

PEROXYDE 11

F = 182° Litt F = 185°

Les spectres IR (KCl) et RMN ($CDCl_3$) sont identiques à ceux d'un produit de synthèse préparé selon (93).

ESTER 20

F = 183° Litt F = 185°

Analyse $C_{39}H_{30}O_2$ Calc % C 88,27 H 5,70
Tr 88.30 5,73

Spectrographie de masse : pic moléculaire à 530

$\frac{m}{e}$ (%)				
	119 (12)	165 (40)	181 (54)	257 (100)
	258 (65)	259 (42)	286 (65)	333 (6)
	501 (8)	528 (4)	529 (2)	530 (2)

ALCOOL 12

F = 162° Litt 163°

Analyse $C_{19}H_{16}O$ Calc % C 87,66 H 6,19
Tr 87,60 6,20

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un échantillon de référence.

Expérience 14 :

Electrolyse de ϕ_2CHCOOH sur une anode de carbone vitreux.

L'expérience est effectuée sur 15 g d'acide (0,07 mole) dissous dans 200 ml d'acétonitrile contenant 7mM de triéthylamine. Le courant d'électrolyse est de 1,8 A. Les compartiments électrochimiques ne sont pas séparés.
Après le traitement habituel et la séparation par chromatographie sur colonne de silice (95 g), on obtient la répartition suivante en produits formés :

23,3 % de carbure 6 ; 55,5 % d'ester 7 ;

17,4 % d'alcool 8 ; 2,7 % d'amide 10.

Le N-acylamide 18 n'a pas été isolé au cours de cette électrolyse.
Rendement de l'expérience 40,2 %.
Les caractéristiques physiques des produits isolés correspondent à celles définies dans l'expérience 11 b.

Expérience 15 :

Electrolyse de ϕCH_2COOH en présence de perchlorate de tétraéthylammonium.

L'expérience est effectuée sur 0,1 mole d'acide en solution dans 200 ml d'acétonitrile contenant $(Et_4NClO_4) = 0,1\ M.l^{-1}$ et 10 mM de Et_3N. L'anode est en carbone vitreux et la cathode en platine. Les conditions opératoires sont les suivantes : $(V_A-V_{réf}) = 6,5$ V ; $(V_A-V_C) = 12$ V et I = 0,8 A.
L'électrolyse est arrêtée après une durée de 23 h.
Après le traitement habituel, on récupère 2,35 g de produits qui sont chromatographiés sur 50 g de silice. En utilisant les éluants précédemment définis, on isole 104 mg (0,57 mM) de carbure 1 (5,2 %) ; 380 mg (1,68 mM) d'ester 2 (15,3 %) 888 mg (3,33 mM) de N-acylamide 4 (30,3 %) et 810 mg (5,44 mM) d'amide 5 (49,2 %).
Ces composés sont identifiés et caractérisés par les constantes physiques données dans l'expérience 6.
Le rendement brut de l'électrolyse est de 10 %.

Expérience 16 :

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, l'électrolyse de l'acide phénylacétique est effectuée sous une différence de potentiel de 4,6 V (courant d'électrolyse 0,3 A).
L'expérience est poursuivie pendant 30 h.
On obtient avec un rendement brut de 18,8 % les produits suivants : carbure 1 (3 %) ; ester 2 (9 %) ; N-acylamide 4 (18 %) et amide 5 (70 %).

Expérience 17 :

Electrolyse de ϕ_2CH_2.

L'expérience est réalisée dans une cellule à compartiments séparés*. Le compartiment anodique contient 1,34 g de diphénylméthane (80 mM) dans 400 ml d'une solution de perchlorate de lithium (0,1 M) dans l'acétonitrile. Le compartiment cathodique contient du perchlorate de tétraéthylammonium (0,1 M). Les électrodes sont en platine. L'anode est fixé à un potentiel de 2 V et (V_A-V_C) = 20 V.
La quantité théorique de courant pour un échange de 2 électrons par mole est obtenue après 13 h d'électrolyse. On isole par chromatographie sur colonne de silice (50 g) les produits suivants :

87 mg (0,47 mM) d'alcool 8 (12,7 %) ; 538 mg (2,95 mM) de benzophénone (80 %) et 60 mg (0,27 mM) d'amide 10 (7,3 %).

Le rendement brut de l'expérience est de 46 %.

Expérience 18 :

L'électrolyse est effectuée sur 2,68 g ($1,64.10^{-2}$M) de diphényl méthane dans 400 ml d'une solution de $LiClO_4$ (0,1 M) dans l'acétonitrile. La cellule est identique à celle précédemment utilisée. Le potentiel anodique est fixé à 2,3 V. L'expérience dure 15 h. Les produits formés sont isolés par chromatographie sur silice (50 g) et sont composés de : 1,34 g (7,36 mM) de benzophénone (70 %) et de 0,72 g (3,2 mM) d'amide 10 (30 %). On note l'absence du diphénylméthanol précédemment isolé.
Rendement brut : 65 %.
Les caractéristiques des produits sont identiques à celles indiquées dans les précédentes expériences.

Expérience 19 :

L'électrolyse de 15 g ($3,3.10^{-2}$M) de $\phi_2CHCO_2NBu_4$ est réalisée dans 400 ml d'une solution de perchlorate de lithium (0,1 M) dans l'acétonitrile. La cellule d'électrolyse est celle précédemment utilisée (expérience 17 et 18). Le compartiment cathodique est rempli d'électrolyte support (Et_4NClO_4 0,1 M). Les électrodes sont en platine. Le potentiel anodique est fixé à 2 V. L'expérience dure 30 h et correspond au passage de 2 électrons par mole de produit de départ. Après le traitement habituel, on isole par chromatographie sur 60 g de silice : 1,56 g (8,6 mM) de benzophénone (78,5 %) ; 0,03 g (0,16 mM) d'alcool 8 (1,5 %) ; 0,07 g (0,18 mM) d'ester 7 (1,5 %) ; 0,6 g (2 mM) d'amide 10 (18,5 %).
Le rendement brut de l'expérience est de 33 %.

* Nous remercions le Professeur G. CAUQUIS pour le prêt de cette cellule d'électrolyse.

Expérience 20 :

L'électrolyse du diphényl méthanol est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment dans une cellule à compartiments séparés. L'expérience est réalisée sur 4,55 g (0,03 M) d'alcool en solution dans 200 ml d'acétonitrile $LiClO_4$ 0,1 M. Le potentiel anodique est fixé à 2 V. Les électrodes sont en platine. L'électrolyse est arrêtée après un échange de 1 électron par mole d'alcool.
Avec un rendement brut de 54 % on observe les produits suivants :
1,34 g (7,4 mM) de benzophénone (56 %) et 1,77 g (5,9 mM) d'amide 10 (44 %).

Expérience 21 :

1,84 g d'ester 7 (4,9 mM) sont électrolysés dans 200 ml d'une solution d'acétonitrile perchlorate de lithium (0,1 M). Les électrodes sont en platine. Le potentiel anodique est fixé à 2 V. Le courant d'électrolyse est de 0,03 A. L'électrolyse est arrêtée après une durée de 20 h.
Par chromatographie sur colonne, on isole uniquement la benzophénone (80 % de l'ester de départ sont récupérés).
Rendement de l'expérience 4,8 %.

Expérience 22 :

L'électrolyse du triphényl méthane dans les mêmes conditions que celles du diphényl méthane est réalisée sous un potentiel anodique de 2,3 V.
2 g de ϕ_3CH ($0{,}82.10^{-2}$ M) dans 400 ml CH_3CN-$LiClO_4$ 0,1 M sont électrolysés pendant 16 h (2 Faradays/mole).
On isole par chromatographie 650 mg de triphényl méthane (non électrolysé) ; 725 mg (2,8 mM) d'alcool 12 (92 %) et 67 mg (2,3 mM) d'amide (8 %).
Rendement brut de l'expérience 37 %.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

Les acides étudiés sont soigneusement purifiés, soit à partir de produits commerciaux, soit à partir de produits préparés par carbonation des magnésiens correspondants (n-pentanoïques et pentanoïque secondaire). Leur pureté est vérifiée par les méthodes physiques et spectroscopiques usuelles (IR et RMN). L'acétonitrile est utilisé après une double distillation sur anhydride phosphorique d'acétonitrile Carlo Erba (pureté de départ 99 %).

Les électrolyses sont effectuées dans une cellule de 250 ml munie d'une jaquette thermostatée à 20° et d'un dispositif d'agitation magnétique.

Les électrodes sont en platine du type de Holhard et sont alimentées par un potentiostat TACUSSEL de type PRT 40 auquel il est nécessaire d'adjoindre une alimentation stabilisée supplémentaire (P.Fontaine U/I 150 V - 2A) pour obtenir une intensité entre les deux électrodes de 0,5 A.
Les tensions initiales se trouvent ainsi fixées à :

$$V_A - V_{réf} = 1,6 \text{ volts} \qquad \text{et} \qquad V_A - V_C = 70 \text{ volts.}$$

La cathode est placée dans un tube concentrique ouvert à ses deux extrémités afin d'éviter le mélange des gaz formés à chaque électrode.

Les expériences sont effectuées dans les mêmes conditions opératoires que celles précédemment décrites (24) à partir de 15 g d'acide (0,147 mole) dissous dans l'acétonitrile contenant 4 % d'eau et 2 g de potasse (0,036 mole).

Les échantillons de gaz sont prélevés directement dans le compartiment anodique à des instants différents de l'électrolyse. La nature et le pourcentage des produits formés se sont révélés identiques par chromatographie en phase gazeuse, quel que soit le temps de la réaction.
Cette étude a été faite sur un appareil de chromatographie en phase gazeuse "Carle" modèle 8000 à catharomètre. La colonne utilisée a les caractéristiques suivantes : 20 % diméthylsulfolane sur chromosorb W 45/60 traité DMCS, longueur 8,4 m, Ø 1/8 pouce, température 0°C. Le gaz vecteur est l'argon "Nertal" sous une pression de 0,7 Bar et un débit de 3,5 ml/mn.

Les pourcentages relatifs des différents constituants sont déterminés à partir de la mesure des aires des pics correspondants (planimétrie) après correction due au coefficient de réponse relatif de l'appareil pour chaque carbure étudié. Ce coefficient correspond au rapport des pentes des courbes

d'étalonnage (aire du pic en fonction du volume gazeux injecté) pour le produit considéré et pour l'éthylène pris comme composé de référence (78).

Les résultats obtenus sont une moyenne de cinq analyses et sont reproductibles à 5 % près. Ils sont suffisamment significatifs pour ne pas exiger une précision supérieure.

Les gaz étalons sont, soit des produits commerciaux (Fluka), soit des produits de synthèse. C'est le cas, par exemple, de méthylcyclopropane qui a été préparé par action du zinc sur le dibromo-1,3 butane, selon une technique analogue à celle utilisée pour la préparation du diméthyl-1,1 cyclopropane (86). Le temps de rétention du méthylcyclopropane (44mn) est suffisamment différent de celui du butène-2 trans (42 mn) et du butyne-2 cis (49 mn) pour pouvoir caractériser les constituants d'un mélange contenant plus de 6 % en méthylcyclopropane.

Pour vérifier l'absence des octanes (produits normaux des réactions de KOLBE), nous avons analysé par chromatographie sur colonne de silice et en phase gazeuse sur une colonne SE 30 et FFAP à la fois le résidu après évaporation de l'acétonitrile et l'acétonitrile évaporé lorsque l'électrolyse est terminée. Dans nos conditions d'analyse, ces colonnes séparent aisément l'octane normal de l'acétonitrile.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. KOLBE
Ann. 1849, 69, 257.

(2) M.J. ALLEN
Organic Electrode Processes, Reinhold Publishing - New York, 1958.

(3) B.C.L. WEEDON
Adv. Org. Chem., 1960, 1, 1.

(4) B.E. CONWAY et A.K. VIJH
Chem. Rev., 1967, 67, 623.

(5) N.L. WEINBERG et H.R. WEINBERG
Chem. Rev., 1968, 68, 449.

(6) S. WAWZONEK
Synthesis 1971, 6, 285.

(7) L. EBERSON et H. SCHAFER
"Topics in current chemistry", Springer - Verlag, New York, 1971.

(8) P.H. REICHENBACHER, M.Y.C. LIU, P.S. SKELL.
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 1816.

(9) W.A. BONNER et F.D. MANGO
J. Org. Chem., 1964, 29, 430.

(10) H. BREEDERVELD et E.C. KOOYMAN
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1957, 76, 297.

(11) B.E. CONWAY et A.K. VIJH
Electrochimica Acta, 1967, 12, 102.

(12) L. EBERSON
Electrochimica Acta, 1967, 12, 1473.

(13) B.E. CONWAY
Rev. Pure. Appl. Chem., 1968, 18, 105.

(14) G.E. HAWDEL, J.H.P. UTLEY et G.B. YATES
Chem. Comm., 1973, 305.

(15) J. DIRLAM, L. EBERSON, H. STERNERUP
Chem. Ing. Tech., 1972, 44, 178.

(16) C. WALLING
"Free Radicals in Solution", John Wiley, New York, 1957, 581.

(17) P.H. REICHENBACHER, M.D. MORRIS, P.S. SKELL
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 3432.

(18) L.F.G. WILLIAMS et A.A. HUMFFRAY
J. Electroanal. Chem., 1972, 17, 401.

(19) T. SCHONO, J. NISHIGUCHI, S. YAMANE, R. ODA
Tetrahedron letters, 1969, 1965.

(20) P.G. GASSMAN et F.V. ZALAR
J. amer. chem. Soc. 1966, 88, 2252.

(21) J. WEINSTOCK et S. LEWIS
J. amer. chem. Soc. 1957, 79, 6243.

(22) M.A. MUHS
Dissert. Abstracts., 1954, 14, 765.

(23) F. FICHTER et F. METZ
Helv. chim. Acta, 1936, 19, 880.

(24) J.M. KORNPROBST, A. LAURENT, E. LAURENT-DIEUZEIDE
Bull. Soc. Chim., 1968, 3657 et 1970, 1490.

(25) D.L. MUCK, E.R. WILSON
J. Electrochim. Soc., 1970, 117, 1358.

(26) D.F.A. KOCK et R. WOODS
Electrochim. Acta., 1968, 13, 2101.

(27) L. EBERSON
"Chemistry at the Carbonyl Group" S. PATAI, Interscience Publichers, New Ork, 1969.

(28) J.P. BILLON
Bull. Soc. Chim. 1962, 863.
J. Electroanal. Chem., 1960, 1, 486.

(29) J.J. RITTER et P.P. MINIERI
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 4046.

Pour une revue sur cette réaction
"Organic Reactions" R. ADAMS, Vol. 17, John Willey, NewYork, 1969, p.213.

(30) W.J. KOEHL.
Jr, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 4686.

(31) B.E. CONWAY, A.K. VIJH
J. org. chem., 1966, 31, 4283.

(32) J.E. DUBOIS et F. BRUNO
C. R. Acad. Sc. Paris, 1970, série C, 791.

(33) J.P. COLEMAN, J.H.P. UTLEY, B.C.L. WEEDOM
Chem. comm., 1971, 438.

(34) L. EBERSON et K. NYBERG
Acta. Chem. Scand., 1964, 18, 1567 et 1686.

(35) J.M. KORNPROBST.
Thèse de doctorat, Lyon, 1969.

(36) B. JACQUET
Thèse de spécialité, Lyon, 1971.

(37) P. DUNN, E.A. PARKES, J.B. POLYA
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1952, 71, 676.

(38) D.Y. CURTIN, L.L. MILLER
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 637.

(39) F. CRAMER et K. BAER
Ber., 1960, 93, 1231.

(40) A. LAURENT, E. LAURENT et N. PELISSIER
Tetrahedron letters, 1970, 2955.

(41) M.S. LOCK, B.F. SAGAR
J. Chem. Soc., 1966, B, 690.

(42) E.S. ROTHMAN, S. SEROTA, D. SWERN
J. org. chem., 1964, 29, 646.

(43) C.D. RITCHIE
Account of Chemical Research, 1972, 5, 348.

(44) M.F. LEISCHMANN, J.R. MANSFIELD, LORD WYNNE-JONES
J. Electroanal. Chem., 1965, 10, 511.
Electrochim. Acta, 1967, 12, 967.

(45) L. EBERSON et B. OLOFSSON
Acta. Chem. Scand., 1969, 23, 2355.

(46) G. KOTHE, W. SUMMERMANN, H. BAUMGARTEL et H. ZIMMERMANN
Tetrahedron letters, 1969, 26, 2185.

(47) H. VOLZ et W. LOTSCH
Tetrahedron letters 1969, 27, 2275.

(48) J.F.K. WILSHIRE
Aust. J. Chem., 1963, 16, 432.

(49) R.P. LINSTEAD, B.R. SHEPHARD et B.C.L. WEEDOM
J. Chem. Soc., 1952, 3624.

(50) J.T. KEATING et P.S. SKELL
"Carbonium ions", Wiley Interscience, New York, 1972, Volume III.

(51) L.L. MILLER, J.F. WOLF, E.A. MAYEDA
J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 3306.

(52) J.J. RITTER, S.L. LUSKIN
J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 5577.

(53) G. CAUQUIS et B. HAEMMERLE
Bull. Soc. Chim., 1970, 190.

(54) H.G. THOMAS et E. KATZER
Tetrahedron letters, 1974, 11, 887.

(55) K. NYBERG
Acta. Chem. Scand., 1971, 25, 534.

(56) V.I. VESELOVSKY, E.V. KASATKIN, A.A. YAKOULEVA, A.A. RAKOV
Electrochimica Acta, 1972, 17, 2095.

(57) A. CAPON et R. PARSONS
J. Electroanal. Chem., 1973, 44, 239.

(58) M.J. WEAVER
J. Electroanal. Chem. 1974, 51, 231.

(59) J.O.M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY
Modern Electrochemistry Vol.2 Plenum Press New York 1970.

(60) G. CAUQUIS
"Organic Electrochemistry" édité par M.M. BAIZER, Marcel Dekker Inc, New York.

(61) P. DELAHAY
Double layer and Electrode Kinetics WILEY - Interscience New York, 1966 chap. 7.

(62) C. RUCHARDT
Angew. chem. intern. Edit., 1970, 11, 830.

(63) H.G. HEINE
J. org. chem., 1974, 39 691.

(64) J.K. KOCHI, J.D. BACHA, T.W. BETHEA
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 6538.
Pour une revue sur cette réaction voir : "Organic Reactions" Vol.19
John Wiley 1972, p.279.

(65) L. RAND et A.F. MOHAR.,
J. org. chem., 1965, 30, 3885 et 3156.

(66) C.M. SHEARER
Ph. D. Thesis, Détroit 1968.

(67) J.K. KOCHI, R.A. SHELDOM et S.S. LANDE
Tetrahedron 1969, 25, 1197.

(68) Notice "Le Carbone Lorraine".

(69) S.D. ROSS, M. FINKELSTEIN
J. org. chem., 1969, 34, 2923.

(70) M.P.J. BRENNAN et R. BRETTLE
J. chem. Soc (C), 1973, 257.

(71) E.A. MAYEDA et L.L. MILLER, Tetrahedron
Tetrahedron 1972, 28, 3376.

(72) G. CAUQUIS et D. SERVE
Electroanal. chem., 1972, 34, App. 1.

(73) W.A. BONNER, F.D. MANJO
J. Org. chem., 1964, 29, 430.

(74) L. EBERSON, H. SCHAFER
"Topics in current chemistry", Springer-Verlag, New York, 1971, p.71.

(75) B.C.L. WEEDOM
Adv. Org. chem., 1960, 1, 1.

(76) R.A. SNEEN et J.W. LARSEN
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2593.

(77) J.L. FRY, C.J. LANCELOT, L.K.M. LAM, J.M. HARRIS, R.C. BINGHAM, D.J.RABER,
R.E. HALL et P. vR. SCHLEYER
J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 2538.

(78) P.H. REICHENBAKER,
Ph. D. Thesis the Pennsylvania State University, 1967.

(79) W.J. KOEHL
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 4686.

(80) The chemistry of carboxylic acid and esters, L. EBERSON et S. PATAI,
Ed., Interscience Publishers, 1969, p.68.

(81) C.K. INGOLD
Structure and mechanism in organic chemistry, Cornell University Press
2e éd., 1969, p.256.

(82) S.W. BENSON
J. chem. Educ., 1965, 42, 502.

(83) A. LAURENT et R. TARDIVEL,
C.R. Acad. Sci., Paris, 1970, 271, 324.

(84) C.K. INGOLD
Structure and mechanism in organic chemistry, Cornell University Press,
2e éd., 1969, p.675.

(85) L. EBERSON et B. SANDBERG
Acta, chem. scand., 1966, 20, 739.

(86) R.W. SHORTRIDGE, R.A. CRAIG, K.W. GREENLEE, J.M. DERFER et C.E. BOORD
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 946.

(87) J.F. COETZEE
"Progress in Physical Organic Chemistry" Vol.4 Interscience Publishers 1967 p. 45.

(88) A.I. VOGEL
"A Text-book of Organic Chemistry" 3e édition Longmans, London 1959.

(89) H. GILMAN, E.A. ZOELLNER
J. amer. chem. Soc., 1929, 3493.

(90) W.H. ZARTMAN et H. ADKINS
J. amer. chem. Soc;, 1932, 54, 1668.

(91) L.F. FIESER et M. FIESER
"Reagents for organic Synthesis" John Wiley and Sons, Inc. 1967, p. 151.

(92) L. RICCOBONI
Gazzeta chimica Italiana, 1940, 70, 748.

(93) H. GILMAN, N.B. SAINT JOHN
Recueil Travaux Pays Bas, 1930,49,1172.

(94) C.H. CARLISLE, D. CROWFOOT
J. chem. Soc. 1941, 6

2 ième PARTIE

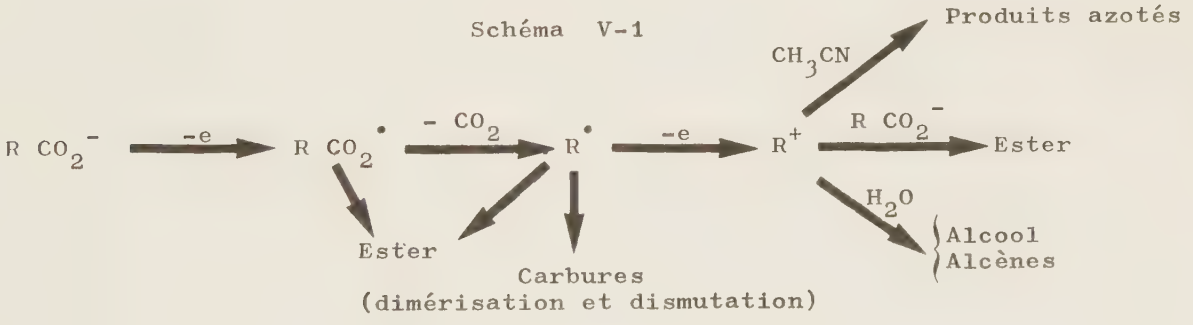
ETUDE PAR VOLTAMMETRIE DE L'OXYDATION DE QUELQUES IONS CARBOXYLATES

CHAPITRE I

ETUDE PAR VOLTAMMETRIE DE L'OXYDATION DES IONS CARBOXYLATES DANS L'ACETONITRILE

Le but principal de cette étude est de proposer une interprétation des résultats obtenus dans les électrolyses préparatives (chapitres III et IV) en utilisant les techniques récentes de l'électrochimie organique. La part importante attribuée à la voltampérométrie se justifie par la possibilité que présente cette méthode d'accéder à la connaissance du nombre d'électron transféré dans la réaction électrochimique. Ce résultat permettra d'évaluer l'importance des voies radicalaires et ioniques dans la formation des produits (schéma V-1). En particulier, l'origine réactionnelle de l'ester a pu être précisée permettant ainsi d'expliquer le comportement électrochimique de l'acide diphényl acétique.

Schéma V-1



A notre connaissance seule la courbe d'oxydation des ions acétates sur une anode tournante de platine a été décrite par GESKE (1). Par comparaison avec le comportement de l'iodure de tétraéthylammonium étudié dans les mêmes conditions opératoires cet auteur a déterminé que la hauteur de la vague voltampérométrique des ions acétates traduisait le mécanisme d'un transfert monoélectronique (n=1).

Nous avons appliqué cette méthode d'analyse à l'étude des ions carboxylates aliphatiques du type $C_nH_{2n-1}O_2$ avec $2 < n < 5$ et phénylacétates, afin de préciser dans quelles conditions on observe le passage soit au stade radical soit au stade carbocation.

.1 - Généralités sur la voltampérométrie.

A) Rappels théoriques.

La voltampérométrie concerne l'analyse des courbes intensité-potentiel obtenues en régime stationnaire sur une microélectrode de métal inerte comme l'or ou le platine. L'étude théorique et les conditions opératoires ont été décrites en détail dans la littérature (1-5). Les principaux résultats sont brièvement rappelés. En solution non agitée et en présence d'un excès d'électrolyte support l'apport des espèces électroactives vers l'électrode indicatrice est régi uniquement par le phénomène de la diffusion. La courbe intensité-potentiel présente un palier de diffusion pour un courant limite I_l défini par la relation (a) :

$$(a) \qquad I_l = n\,F\,A\,\frac{D}{\delta}\,C$$

A : surface réelle de l'électrode, n : nombre d'électron échangé,
F : le Faraday, D : coefficient de diffusion,
δ : épaisseur de la couche de diffusion, C : la concentration en espèce électroactive.

Le calcul de δ a été réalisé par LEVICH (2) dans le cas d'une électrode tournante en vue d'établir l'expression analytique (b) du courant limite de diffusion :

$$(b) \qquad I_l = 0{,}62\,n\,F\,C\,A\,D^{2/3}\,V^{-1/6}\,\omega^{1/2}$$

V est la viscosité cinématique de l'électrolyte et ω ($=2\pi N$) la vitesse de rotation de l'électrode.

L'évaluation du nombre apparent, "napp" d'électron échangé dans le processus global d'oxydation peut être déterminée à partir de l'expression (b) si les paramètres A, D, V, ω sont connus.
L'étude dans les mêmes conditions opératoires d'un composé de référence permet d'accéder à la quantité $A\,.V^{-1/6}.\ \omega^{1/2}$. L'exemple choisi est l'oxydation des ions iodures dans l'acétonitrile sur une anode de platine tournante (4). La courbe obtenue est caractérisée par les deux vagues de diffusion correspondant aux réactions :

$$(1) \qquad 3\,I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$$

$$(2) \qquad 2\,I_3^- \rightleftharpoons 3I_2 + 2e$$

Dans l'expression $(I_l.C^{-1})\ I_3^-$ utilisée ultérieurement, I_l est déterminé à partir de la vague d'oxydation des ions I_3^-.

Ainsi la valeur de 'napp" définissant le transfert électronique

d'un ion carboxylate pourra être calculée par l'expression (c) :

$$(c) \quad n_{app(R\,CO_2^-)} = \frac{(I_1.c^{-1})_{R\,CO_2^-}}{(I_1.c^{-1})_{I_3^-}} \times \frac{D_a^{2/3}\,(I_3^-)}{D_a^{2/3}\,(R\,CO_2^-)}$$

Les valeurs des coefficients de diffusion dans l'acétonitrile (D_a) non rapportées dans la littérature (5-7) sont calculées en appliquant les relations suivantes :

$$Dw = 2{,}67.\ 10^{-7}\ \frac{\lambda}{Z} \qquad \text{et} \qquad Da = \frac{Vw}{Va}\ Dw = 2{,}59\ Dw$$

où Dw représente la mesure du coefficient de diffusion dans l'eau ; Vw et Va : les coefficients de viscosité de l'eau et de l'acétonitrile ; λ : la conductance ionique déterminée par conductimétrie et Z la charge de l'ion étudié.

B) Conditions expérimentales.

Les courbes intensité-potentiel sont tracées avec un ensemble TACUSSEL à trois électrodes en imposant habituellement une variation continue de la tension anodique de 0,15 $V.mn^{-1}$ par rapport au système de référence Ag/Ag^+ $10^{-2}M$ dans l'acétonitrile. Cette vitesse de polarisation anodique est suffisamment lente pour que le régime de la diffusion stationnaire ait le temps de s'établir.

Nous rassemblons dans le tableau V-1 les caractéristiques des microélectrodes tournantes utilisées au cours de ce travail.

Tableau V-1

Caractéristiques des microélectrodes

Nature	Type d'électrode		
Platine poli	P_t - M type Metrohm E 222 Surface apparente voisine de 16 mm^2 (8)	P_t - T type Tacussel EDI disque de $\phi \simeq 1$mm	P_t - P disque de $\phi \simeq 0{,}7$mm
Carbone vitreux	C - T type Tacussel EDI disque $\phi \simeq 1$mm	C - P disque de carbone qualité V-25 $\phi \simeq 1{,}2$mm (Carbone-Lorraine)	

Les électrodes du type P_t - P et C - P sont constituées par la section droite d'une baguette de platine ou de carbone soudée dans un tube de verre de 9 mm de diamètre (9). Elles sont entrainées par un moteur PROLABO à vitesse variable ($0 \leqslant N \leqslant 1500$ $t.mn^{-1}$). Dans le cas des électrodes du type P_t - T et C - T le métal est soudé dans un cylindre de téflon de 12 mm de diamètre. La rotation de l'électrode est obtenue avec un moteur TACUSSEL de type CONTROVIT qui permet une étude jusqu'à des vitesses de 5 000 $t.mn^{-1}$.

L'utilisation de ces différents types d'électrodes est justifie par notre souci de vérifier si la forme particulière de l'électrode METROHM perturbait le profil hydrodynamique de la solution au voisinage de la surface . Nos premiers essais ayant été effectués avec cette électrode il était nécessaire de vérifier si la détermination de n n'était pas influencée par les facteurs géométriques.

.2 - Application à l'oxydation de quelques acides aliphatiques sur une anode de platine.

Les acides aliphatiques ($C_nH_{2n-1}O_2$)avec $2 \leqslant n \leqslant 5$) rapportés dans le tableau V.2 ont été analysés sous forme de sels de tétraéthylammonium en solution dans l'acétonitrile. L'électrolyte support est soit le perchlorate soit le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium à la concentration 10^{-1} $M.l^{-1}$. Les courbes intensité-potentiel sont constituées dans tous les cas d'une seule vague. La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à 750 $t.mn^{-1}$. Il est indispensable avant d'effectuer toute détermination électrochimique de vérifier si la vague obtenue satisfait aux conditions liées au phénomène de diffusion (critères de LEVICH).

a) Vérification des critères de LEVICH.

- Influence de la concentration :

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure V-1 traduisent la proportionnalité entre le courant limite I_l et la concentration C par la valeur constante de l'expression $I_l.C^{-1} = f(C)$.

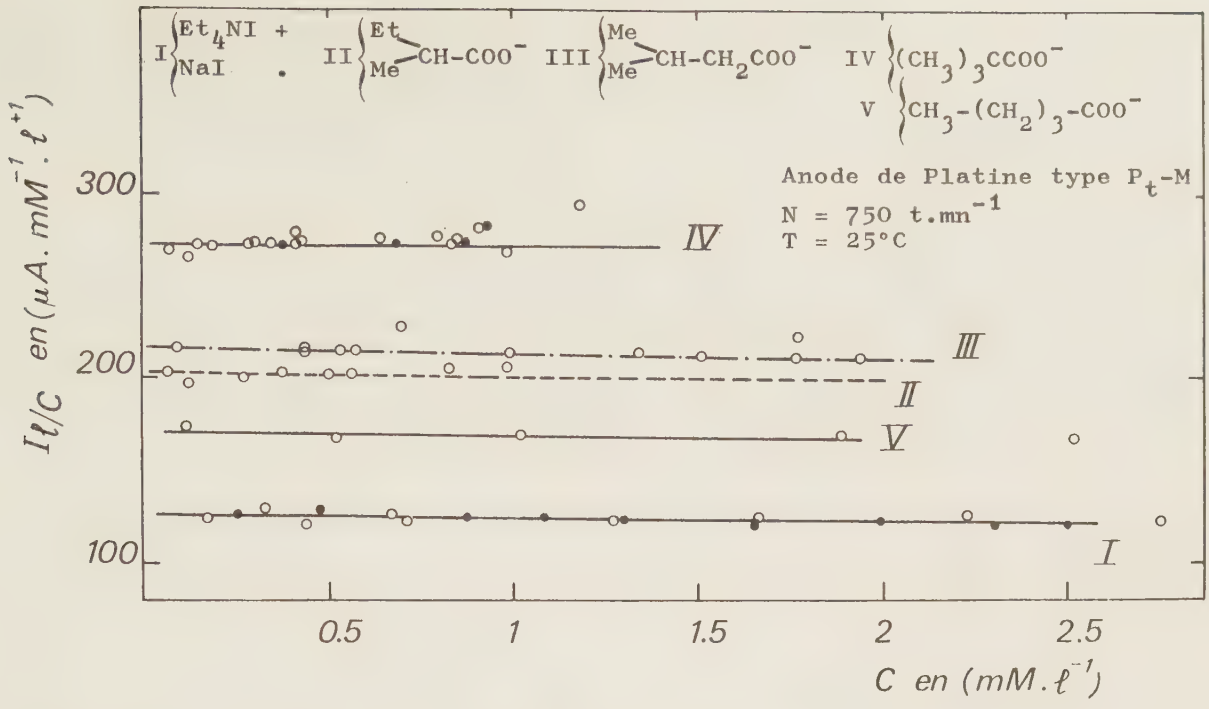


Figure V.1 : Détermination de la quantité $I_1.C^{-1}$

Seuls les ions acétates et propanoates présentent un comportement particulier. La courbe $I_1 = f(C)$ est une droite qui ne passe pas par l'origine des coordonnées (Figure V.2).

Figure V.2

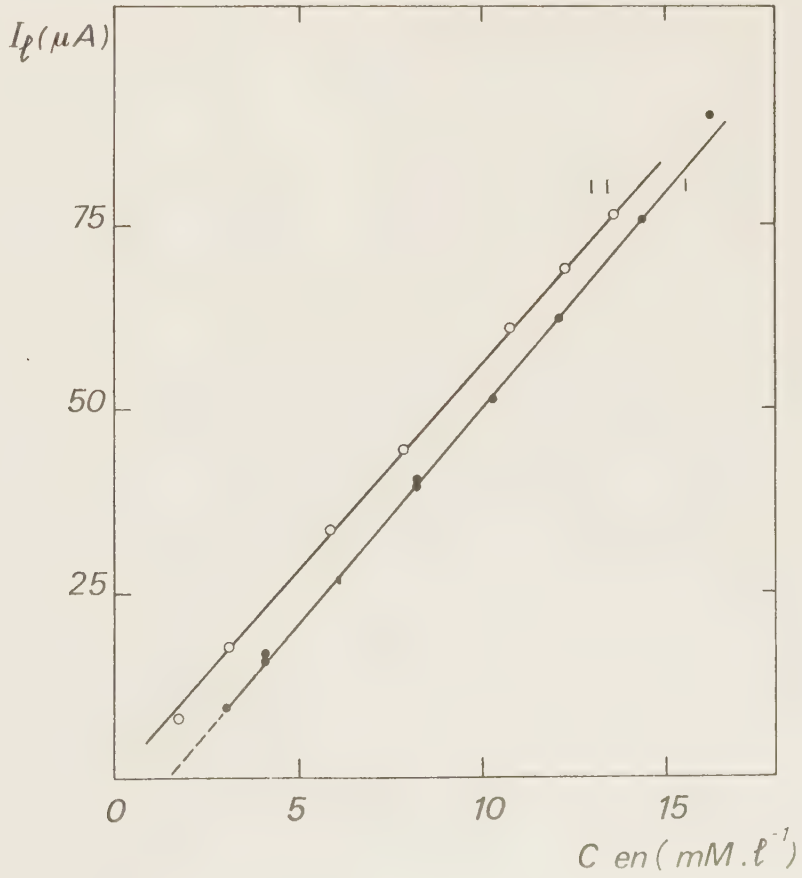
$I_1 = f(C)$

I $\{CH_3COO^-$

II $\{(CH_3)_3CCOO^-$

N = 750 t.mn^{-1}

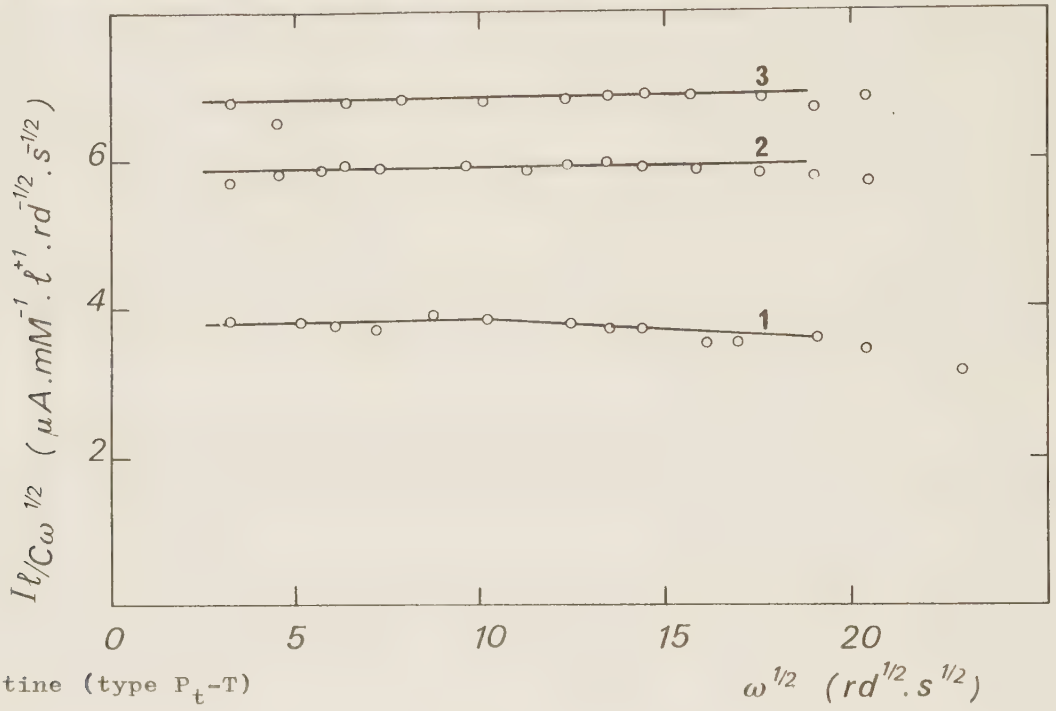
Anode de platine (type P_t-T)



On peut expliquer ce fait par l'existence d'un phénomène d'adsorption. La prévague correspondante est nettement visible sur les polarogrammes pour des concentrations inférieures à 0,5 m $M.l^{-1}$.

- Influence de la vitesse de rotation de l'électrode.

Le courant limite I_l doit être proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation ω de l'électrode. Expérimentalement, on constate que l'expression $A = I_l \cdot \omega^{-1/2} \cdot C^{-1}$ varie peu avec ω. Nous donnons à titre d'exemple dans la figure V.3 le cas des ions acétate, pivalate et méthyl éthylacétate.



Anode platine (type P_t-T)

1 $\begin{matrix} Me \\ Et \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}COO^-$ = 1,72 $mM.l^{-1}$ 2 $CH_3\text{-}COO^-$ = 2,27 $mM.l^{-1}$

3 $(CH_3)_3CCOO^-$ = 1,39 $mM.l^{-1}$

Figure V.3 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode.

Ce résultat traduit l'existence soit d'un mécanisme purement électrochimique (type E.E) soit d'un mécanisme de type E.C.E. faisant intervenir une réaction chimique très rapide dans le processus global d'oxydation étudié (10). En présence d'une réaction chimique lente, l'expression A décroît fortement avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. Dans le cas contraire, l'expression $A = f(\omega^{1/2})$ est une droite horizontale.

On peut interpréter les résultats observés de la manière suivante: Pour les ions acétates (n=1), l'indépendance de A avec ω s'interprète par la limitation de l'oxydation au stade radical acyloxy. Dans le cas des ions pivalates la valeur constante de A traduit (puisque $n^e \simeq 2$) l'existence d'un mécanisme de type E.E ou E.C.E dans lequel la réaction de décarboxylation serait très rapide. L'influence de cette réaction chimique est illustrée dans le processus d'oxydation des ions méthyl éthyl acétates par la décroissance de l'expression A avec

Tableau V.3

l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode.
La vague d'oxydation des ions carboxylates obéit donc aux critères de diffusion définis par LEVICH. Cependant, elle ne correspond pas à une réaction électrochimique pure. En effet les vagues obtenues présentent les caractéristiques suivantes :

1°) Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ indépendant de la concentration pour un mécanisme simple se déplace vers les valeurs positives lorsque la concentration augmente. Ce fait signalé par GESKE (1) dans le cas des ions acétates se retrouve pour les autres carboxylates.

2°) Bien que la transformée logarithmique $E = f(\log \frac{I}{I_1 - I})$ de la courbe voltampérométrique soit représentée par une droite, la valeur de la pente n'est pas constante pour un même composé. Elle varie avec la concentration et avec la vitesse d'enregistrement de la courbe.

Dans le tableau V.2 sont réunies les valeurs des potentiels de demi-vague et de la transformée logarithmique correspondant à une concentration de 0,5 m $M.l^{-1}$.

Tableau V.2

Caractéristiques des courbes voltampérométriques.

RCO_2^- R=	CH_3-	CH_3-CH_2-	$CH_3\diagdown\ \diagup CH_3$ CH-CH_2-	$CH_3\diagdown\ \diagup C_2H_5$ CH-	$(CH_3)_3C-$
pente mV/unité de log	120	168	187	138	203
$E_{1/2}$ ($Ag/Ag^+ 10^{-2}M$)	1,54	1,33	1,40	1,28	1,20

Les potentiels de demi-vague sont influencés par la structure de l'ion étudié. Ils traduisent la facilité de son oxydation. Les valeurs obtenues soulignent que les ions acétates s'oxydent plus difficilement que les autres ions carboxylates de cette série.
Les pentes des droites $E = f(\log \frac{I}{I_1 - I})$ sont supérieures à la valeur obtenue dans le cas des ions acétates. Les déterminations ne sont cependant pas suffisamment reproductibles pour accéder à la connaissance du nombre d'électron échangé dans la réaction électrochimique. Elles traduisent néanmoins que la courbe voltampérométrique doit analyser en particulier pour l'ion pivalate le passage au stade cationique.

b) Exposé des résultats.

Les valeurs de n_{app} rapportées dans les tableaux V-3 et V-4 sont

calculées à partir de l'expression (c) précédemment définie. Ces déterminations ont été effectuées sur des anodes de platine de type différent afin de vérifier l'influence éventuelle de la géométrie de l'électrode indicatrice sur le mécanisme électrochimique.

Tableau V.3

Détermination du nombre d'électron échangé sur une anode de platine (type Pt-M)

Sel de $N^+ Et_4$	$R^\circ \xrightarrow{-e} R^+$ P.I (e V)	Da $cm^2.s^{-1}$	$I_l.C^{-1}$ ($\mu A.mM^{-1}l^{+1}$)	n_{app}
I^-		1,55	121,6	1
CH_3COO^-	9,95	2,82	184	1,02
$CH_3-CH_2-COO^-$	8,75	2,48	260	1,57
$CH_3-(CH_2)_3-COO^-$	8,73	2,31	172	1,10
CH_3 CH-CH_2-COO^- CH_3	8,35	2,26	214	1,37
CH_3 CH-COO^- C_2H_5	7,95	2,27	202	1,29
$(CH_3)_3C-COO^-$	7,42	2,20	272	1,78

La correspondance des valeurs réunies dans les tableaux V.3 et V.4 indique que les déterminations de n sont peu influencées par la forme et la surface de l'électrode indicatrice.

Tableau V.4

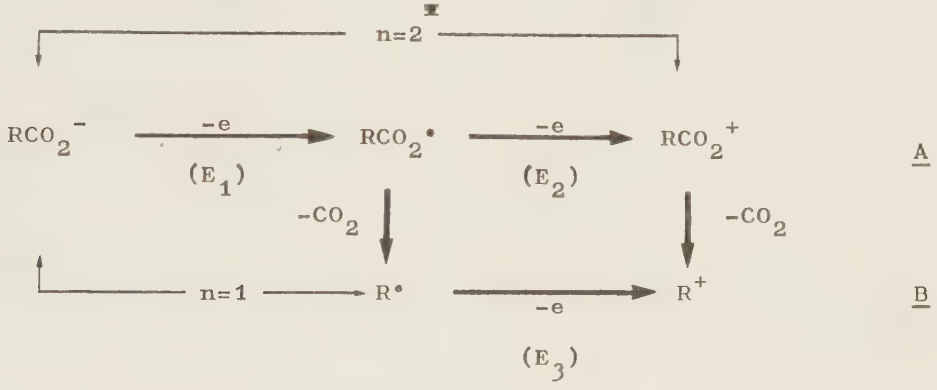
Détermination de n sur différentes électrodes

	Anode de type P_t-P		Anode de type P_t-T	
Composé	$\frac{I_l}{C}$ ($A.mM^{-1}l^{+1}$)	n_{app}	$\frac{I_l}{C}$ ($A.mM^{-1}l^{+1}$)	n_{app}
Et_4 NI	2,6		22,9	
CH_3COO^-	4,3	1,10	37	1,08
$(CH_3)_3CCOO^-$	5,8	1,76	54,7	1,88
$CH_3-(CH_2)_3COO^-$	3,6	1,08		

c) Interprétation des résultats.

Les valeurs de n réunies dans le tableau V.3 montrent qu'à l'exception de l'ion acétate, elles sont toutes supérieures à 1. Dans le domaine des potentiels limités par l'oxydation de l'électrolyte support (2,6 Volts), le passage au stade cationique est donc réalisé pour tous les types de structure étudiés.

Nous avons vu dans l'introduction que deux schémas réactionnels A et B peuvent expliquer la formation du carbocation suivant que l'étape chimique de décarboxylation précède ou suit le second transfert électronique.



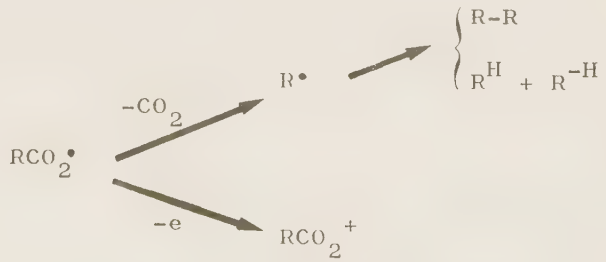
L'étude du mécanisme d'oxydation des ions carboxylates soulève les questions suivantes :

- Dans le cas d'un processus du type EE (voie A) caractérisé par les potentiels (E_1) et (E_2), le second transfert électronique (E_2) est-il plus facile ou plus difficile que le premier ?

Dans le domaine organique, le passage au stade cationique s'effectue en général en deux vagues successives monoélectroniques. En effet, à la différence des espèces minérales, l'énergie de solvatation des espèces organiques (plus volumineuses) ne peut pas compenser totalement l'énergie de répulsion coulombienne (11,12). Aussi le transfert du deuxième électron est-il considéré plus difficile que le premier.

⁑ L'existence éventuelle des réactions chimiques (formation d'ester ou de N-acylamide) impliquant la diminution de la concentration d'ions carboxylates près de l'électrode ne doit pas modifier la valeur de n obtenue. En effet la quantité de carbocation éventuellement engendré au cours du tracé de la courbe est négligeable et ne peut donc pas perturber la concentration en ions carboxylate existant au voisinage de l'électrode. De plus cette concentration est par définition nulle sur le palier de la vague de diffusion ce qui permet de négliger l'influence des réactions chimiques précédemment citées sur le mécanisme purement électrochimique. D'autres expériences viendront ultérieurement confirmer ce fait.

- Si le mécanisme d'oxydation suit la voie B caractérisée par les potentiels (E_1) et (E_3), le transfert monoélectronique à partir des radicaux alkyles est-il plus facile qu'à partir de l'anion carboxylate ?
Il est également difficile de répondre à cette question puisque les deux transferts électroniques portent sur deux espèces différentes. Les potentiels de demi vague voltampérométrique correspondants à l'oxydation des radicaux alkyles ne sont pas connus. Ils peuvent être théoriquement déterminés à partir des valeurs des potentiels d'ionisation (P.I) et de la différence des énergies de solvatation des deux espèces impliquées dans la réaction électrochimique (relation f page 93). La difficulté d'évaluation des énergies de solvatation entraîne que cette méthode est d'une application délicate. Dans le cas du radical benzyle (PI = 7,76 eV), la valeur $E_{1/2} \simeq 0,9$ V/E.C.S. a été proposée (14). Les valeurs des potentiels d'ionisation correspondant au passage $R^\bullet \xrightarrow{-e} R^+$ donneront cependant une indication de la facilité relative de cette réaction selon la structure du radical envisagé. C'est le cas par exemple du radical triphénylméthyle. La faible valeur des potentiels d'ionisation (PI : 7,26 eV) est corroborée avec la facilité de son oxydation* en carbocation ($E_{1/2}$ = 0,27 V/ E.C.S.).
Dans ces conditions la connaissance du potentiel d'ionisation devrait laisser présager le mécanisme d'oxydation des structures envisagées. Il est, en effet, admis que les radicaux dont les potentiels d'ionisation sont supérieurs à 8 eV (13) tels que méthyle (9,95 eV), éthyle (8,75 eV) n-butyle (8,64 eV) et isobutyle (8,35 eV) sont difficilement oxydables en carbocations primaires correspondants. Les valeurs indiquées dans le tableau V.3 montrent que si le processus d'oxydation passe par un intermédiaire radical alkyle (voie B) la condition restrictive liée au potentiel d'ionisation n'est pas impérative. Par exemple l'ion propanoate est caractérisé par un nombre d'électron échangé (n = 1,57) voisin de celui de l'ion pivalate (n = 1,78) malgré les différences importantes des potentiels d'ionisation (8,75 et 7,42). Ce facteur n'est donc pas suffisant pour expliquer les valeurs de n obtenues.
Ainsi le passage au stade cationique dans le cas d'une structure primaire pourrait s'expliquer par la formation transitoire de l'ion acyloxonium (voie A).
Le mécanisme d'oxydation serait alors régi par la compétition entre :

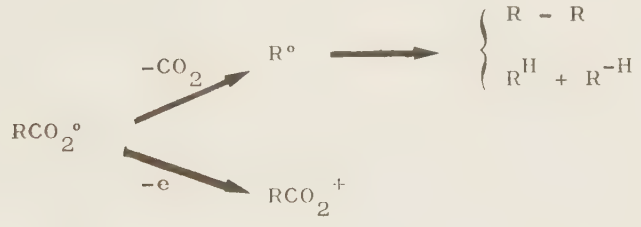


la vitesse du transfert électrochimique et celle de la décarboxylation de l'espèce acyloxy. En général, le fait que les transferts électroniques soient rapides implique que la réaction chimique puisse prendre une part déterminante dans la cinétique globale du processus d'oxydation conjointement au phénomène de diffusion (12).

* La valeur indiquée correspond au potentiel de réduction du cation triphényl méthyle (15) (le critère de réversibilité ayant été établi).

Nous avons vu précédemment (chapitre III) qu'en série aliphatique les radicaux acyloxy primaires d'origine chimique étaient caractérisés par une vitesse de décarboxylation plus lente que leurs homologues tertiaires.
En électrochimie, le critère habituellement utilisé pour mettre en évidence l'influence d'une réaction chimique comprise entre deux transferts électroniques est constitué par l'étude de l'expression $A = I_1.C.^{-1}\omega^{-½}$ en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Nous avons utilisé ce critère pour étudier l'influence de la vitesse de décarboxylation des radicaux acyloxy sur le processus électrochimique. Dans le cas des ions acétates et pivalates (figure V.3) on peut noter que cette influence est négligeable soit parce que la réaction chimique est très rapide (ions pivalates ($n \simeq 2$) soit parce qu'elle n'intervient pas (ions acétates ($n = 1$).
Le comportement particulier des ions méthyl éthyl acétates se reflète dans la non linéarité de l'expression A pour des vitesses supérieures à 1 500 $t.mn^{-1}$.
La diminution de la vitesse de décarboxylation par rapport à celle du transfert électronique se traduit donc dans le cas des structures secondaires par une compétition plus marquée entre les mécanismes de type E.E et E.C.E. (voir p.84).

Les valeurs de n rassemblées dans le tableau V.3 seront analysées ultérieurement à la lumière des résultats obtenus dans les électrolyses préparatives. On peut toutefois noter que la valeur anormalement élevée (pour une structure primaire) obtenue pour l'ion propanoate ($n = 1,57$) peut s'interpréter par :



la formation favorisée de l'ion acyloxonium par rapport aux réactions radicalaires de dimérisation et de dismutation qui sont caractéristiques des structures primaires.

Dans le cas des ions pivalates, la courbe voltampérométrique présente une seule vague de diffusion qui doit traduire cependant un mécanisme d'oxydation biélectronique ($n=1,78$). Aussi nous avons essayé de visualiser sur la courbe les deux transferts électroniques en utilisant la voltampérométrie à courant alternatif surimposé.

d) Application de la voltampérométrie à courant alternatif surimposé à l'étude des ions pivalates.

L'existence d'une seule vague de diffusion dans le cas des ions pivalates en milieu acétonitrile Et_4NBF_4 0,1 M peut résulter d'un manque de sensibilité de la voltampérométrie à tension continue. La surimposition à cette

tension d'exploration d'un signal alternatif sinusoïdal apporte à la méthode d'analyse un gain appréciable dans les facteurs de sensibilité (limite de détection 10^{-6} M.l^{-1}, pour les systèmes organiques irréversibles (19)) et de pouvoir de résolution (limite de séparation 40 mV).

- Principe de la méthode.

Le courant d'électrolyse résultant est formé de deux parties : une partie continue reliée au potentiel moyen de l'électrode par une relation caractéristique du régime stationnaire et une partie alternative. Un système de filtrage permet d'éliminer la composante continue et de mesurer uniquement le courant alternatif traversant la cellule en fonction du potentiel moyen pris par l'électrode indicatrice. La présence d'une espèce électroactive se traduira par une courbe dérivée définie par un potentiel E_s correspondant à l'amplitude maximum Is du courant mesuré.

L'aspect théorique de cette méthode a fait l'objet de nombreux travaux (17,18,19). Sur une électrode à goutte de mercure (17), le courant alternatif est analysé par l'expression

$$I_s = \frac{K\ n^2\ F^2\ A\ C\ f^{1/2}\ D^{1/2}}{R\ T\ Z}\ D\ E$$

dans laquelle R, T, , n, F, D, A ont leurs significations habituelles, DE et f représentent l'amplitude et la fréquence de la tension surimposée et Z une relation faisant intervenir les constantes électrochimiques du système.

En réalité le vecteur représentatif du courant alternatif traversant la cellule d'électrolyse est la résultante de deux composantes ayant chacune un décalage de phase propre par rapport au signal imposé (19):

- une composante faradique caractéristique de la réaction électrochimique dont l'angle de phase est voisin de 45° pour un système rapide.

- une composante capacitive liée à la double couche de l'électrode dont l'angle de phase est voisin de 90°. Cette dernière est complétement éliminé pour un angle de détection nul. Le courant faradique est alors mesuré avec une amplitude $I_{max} / \sqrt{2}$.

- Conditions d'application de la méthode.

La nécessité de déterminer au préalable les conditions optimales d'utilisation s'est imposée puisque les applications de cette technique sont encore peu nombreuses en chimie organique. A défaut d'une étude théorique sur une anode de platine tournante en milieu non aqueux nous avons vérifié au préalable la proportionnalité de Is avec la concentration (Figure V.4) et

avec l'amplitude de la tension alternative surimposée.

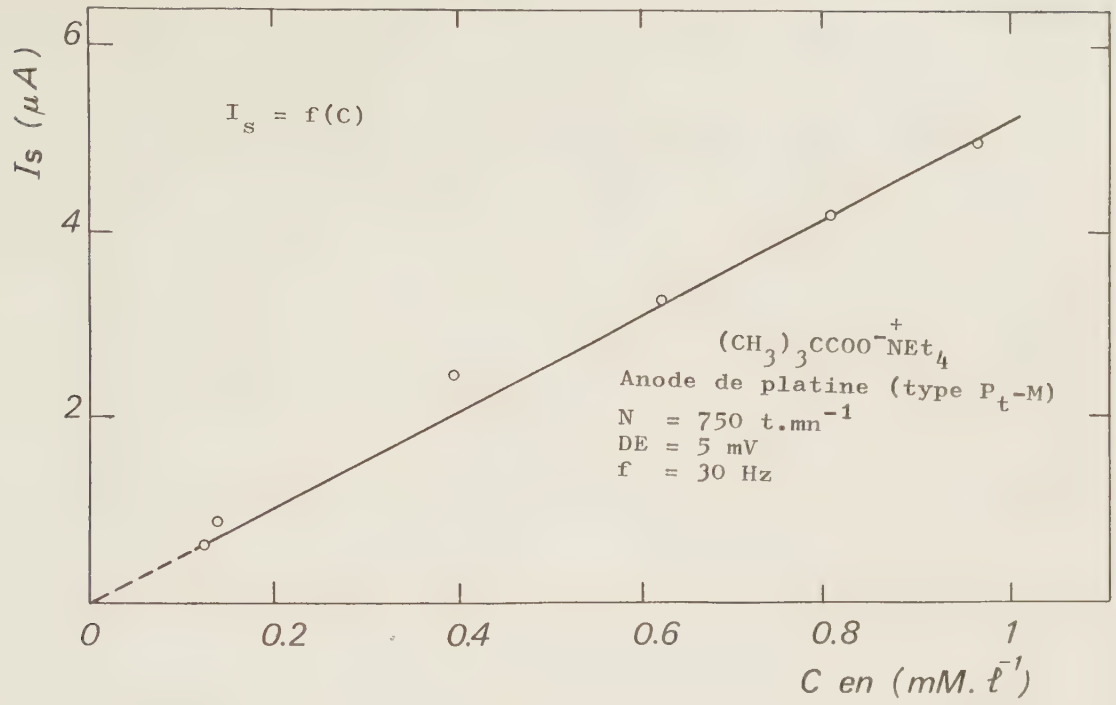
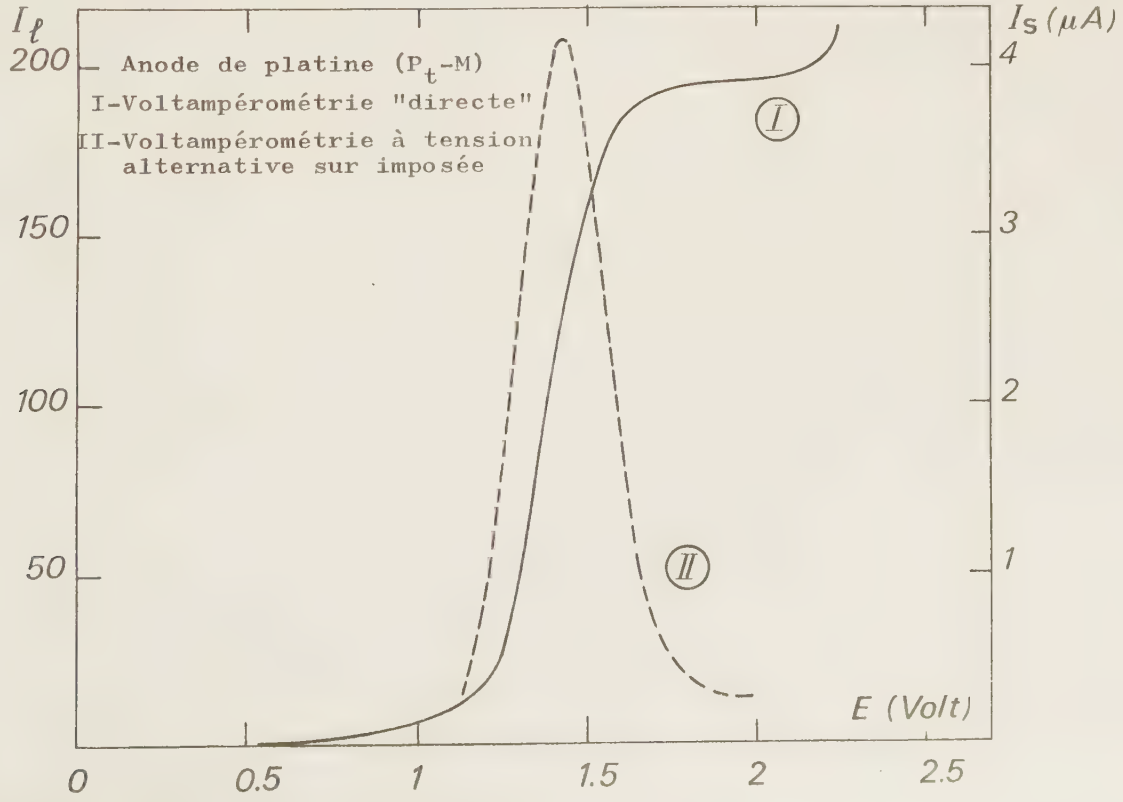
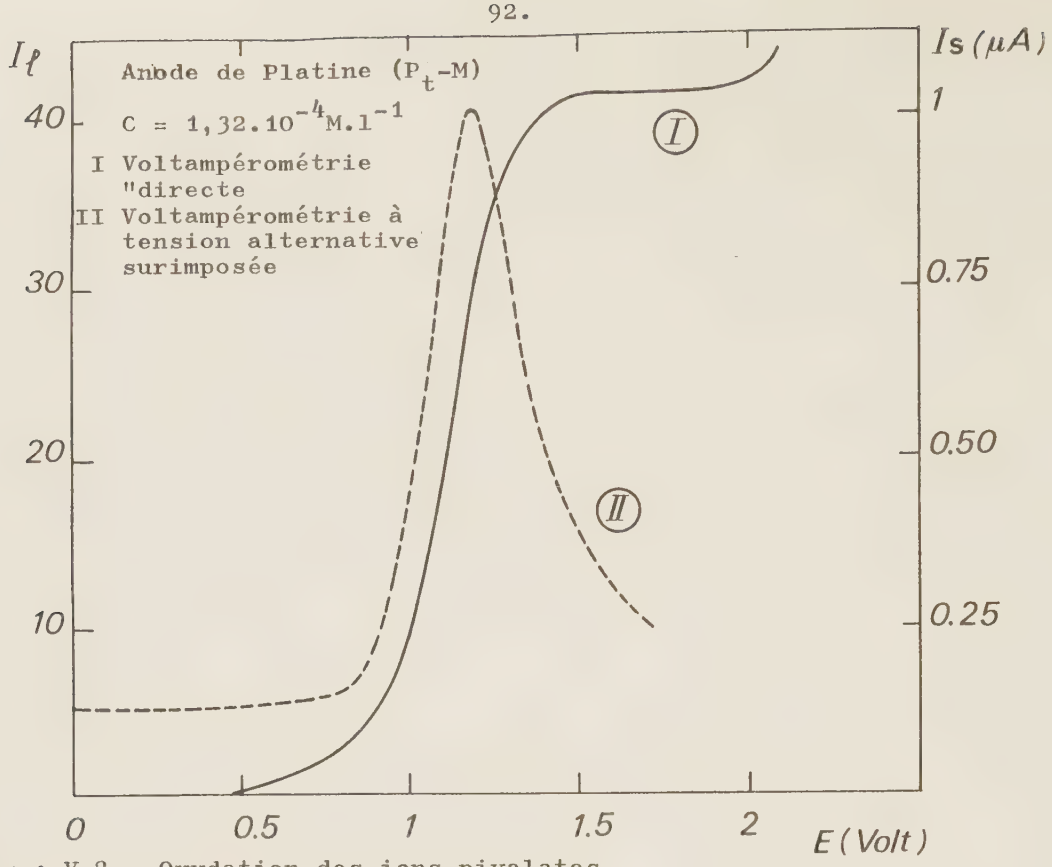


Figure V.4 : Détermination par voltampérométrie à tension alternative surimposée

Dans la suite de cette étude nous avons adopté les paramètres expérimentaux suivants : DE = 5 mV, f = 30 Hz et N = 750 $t.mn^{-1}$.
Les courbes V.1 et V.2 illustrent les variations du courant d'électrolyse des ions acétates et pivalates en fonction du potentiel anodique (avec et sans tension sinusoïdale surimposée).



Courbes V.1 : Oxydation des ions acétates.



Courbes : V.2 - Oxydation des ions pivalates

Le pic unique observé dans le cas des ions pivalates (courbes (V.2) souligne que la différence des potentiels d'oxydation correspondant aux deux transferts électroniques est inférieure au pouvoir de résolution de la méthode. Il présente cependant à la différence de celui des ions acétates (courbes V.1) une forme dissymétrique qui peut être attribuée soit à une valeur $\alpha \neq 0,5$ (19) soit à l'ébauche d'une séparation de la seconde vague.

De l'expression (d) précédemment citée, on peut admettre que l'amplitude maximale du courant Is sera régie par une relation du type :

$$(e) \qquad Is = K' n^2 C D^{1/2}$$

où dans la constante K' interviennent les paramètres physiques et électrochimiques liés au système.

A partir de l'expression (e) on peut accéder à la quantité $K'n^2$ qui prend les valeurs suivantes : 0,71 (ion acétate) et 1,40 (ion pivalate). D'où on en déduit n = 1,44 pour ce dernier si on prend n = 1 pour l'ion acétate. Cette valeur vient à l'appui des résultats obtenus en voltampérométrie à courant continu pour confirmer que les ions pivalates s'oxydent selon un mécanisme proche d'un échange biélectronique. Il n'a pas cependant été possible de séparer par cette méthode les deux transferts électroniques. Nous verrons ultérieurement que cette séparation peu être obtenue dans un solvant moins nucléophile que l'acétonitrile.

En "voltammétrie cyclique" (chromoampérométrie à balayage cyclique du potentiel) les courbes d'oxydation des ions acétates et pivalates sont composées d'un seul pic caractérisé par le potentiel E_S. La valeur obtenue est comparée dans le tableau V.5 à celle déterminée par les autres méthodes électrochimiques.

Tableau V.5

Potentiels d'oxydation des ions acétates et pivalates sur une anode de platine (type Pt-M)

$RCOO^-$ R=	$E_{1/2}$ (V) N = 750 t.mn^{-1}	Es* (V) N = 750 t.mn^{-1}	Ep (V)
CH_3-	1,39	1,42	1,28
$(CH_3)_3C$-	1,22	1,26	1,14

* Dans le cas d'un processus irréversible Es est relié à $E_{1/2}$ par la relation $Es = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$ qui montre que les deux valeurs coïncident si $\alpha = 0,5$

e) Influence du solvant sur la morphologie des courbes intensité-potentiel.

L'influence du solvant peut se traduire par une meilleure séparation des deux vagues correspondant à un transfert biélectronique. Ce fait est illustré par exemple dans l'oxydation du tétra-p-anisyl éthylène (12) qui apparaît comme un échange à deux électrons dans l'acétonitrile et comme une succession de deux étapes monoélectroniques dans le chlorure de méthylène. Le pouvoir solvatant des cations est moins prononcé dans ce solvant que dans l'acétonitrile. Ce facteur agit sur la valeur du potentiel de demi-vague voltampérométrique d'après l'expression :

$$E_{1/2} = P.I + D\,E_{sol} - \frac{TDS}{F} - \frac{RT}{F} \log \frac{f^+ D}{f D^+} + Cte \qquad (f)$$

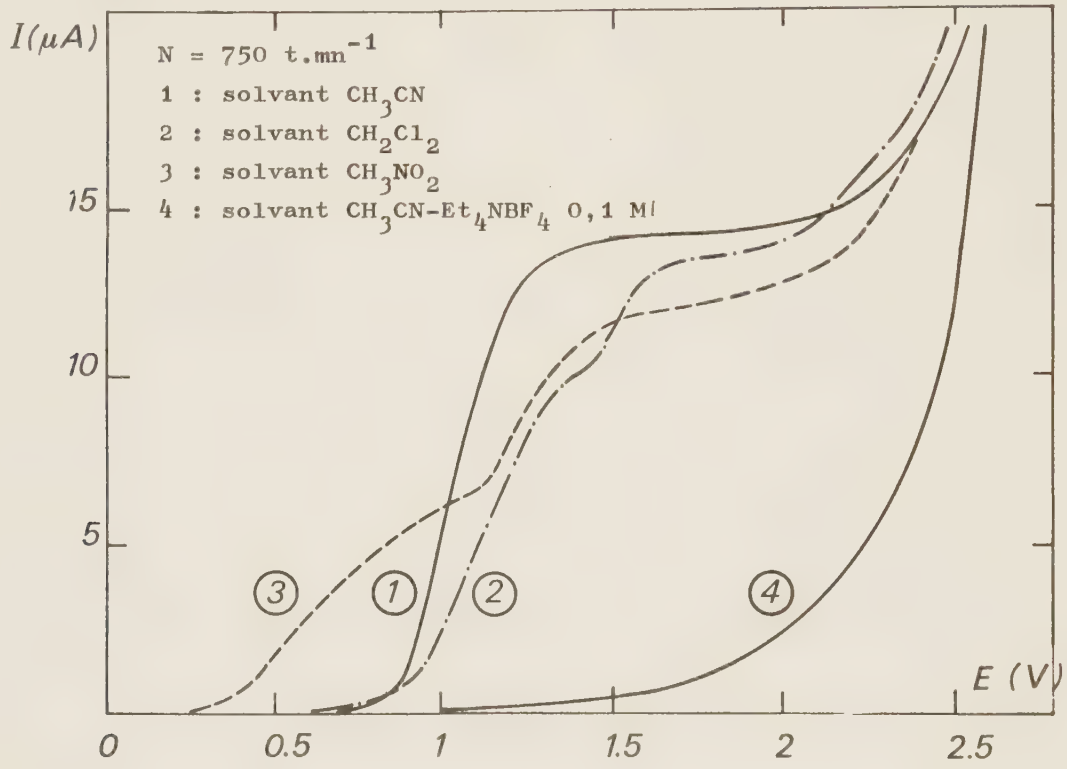
où P.I représente le potentiel d'ionisation de l'expèce à oxyder, DS l'entropie de la réaction, f et f^+ les coefficients d'activité de la molécule neutre et du cation , D et D^+ les constantes de diffusion de ces espèces, DE sol la différence entre les énergies de solvatation dè la molécule neutre et de son ion positif. Ces différents termes varient avec le pouvoir solvatant du milieu.

Notons également que le changement de solvant peut modifier la vitesse de diffusion des espèces électroactives de sorte que les hauteurs des vagues ne peuvent pas être directement comparable entre deux solvants. Nous avons étudié l'oxydation sur une anode de platine des ions pivalates et méthyl-2 butanoates en solution dans l'acétonitrile (E=36 ; μ = 3,5 D) ; dans le chlorure de méthylène (E = 9,1) et le nitrométhane (E = 38,5 ; μ = 3,15 D).

Ces composés représentent un exemple de structure tertiaire et secondaire. Il était en particulier intéressant d'étudier le comportement de

l'ion méthyl-2 butanoate dans un solvant peu nucléophile. En effet le seul produit de substitution isolé de son électrolyse dans l'acétonitrile est le N-acylamide dont la formation necessite la consommation d'ions carboxylates au voisinage de l'électrode. La comparaison des valeurs de n obtenue dans différents solvants nous renseignera sur l'influence éventuelle de cette réaction chimique dans la détermination de n

Les courbes V.3 illustrent le comportement particulier des ions pivalates dans CH_2Cl_2 et CH_3NO_2.

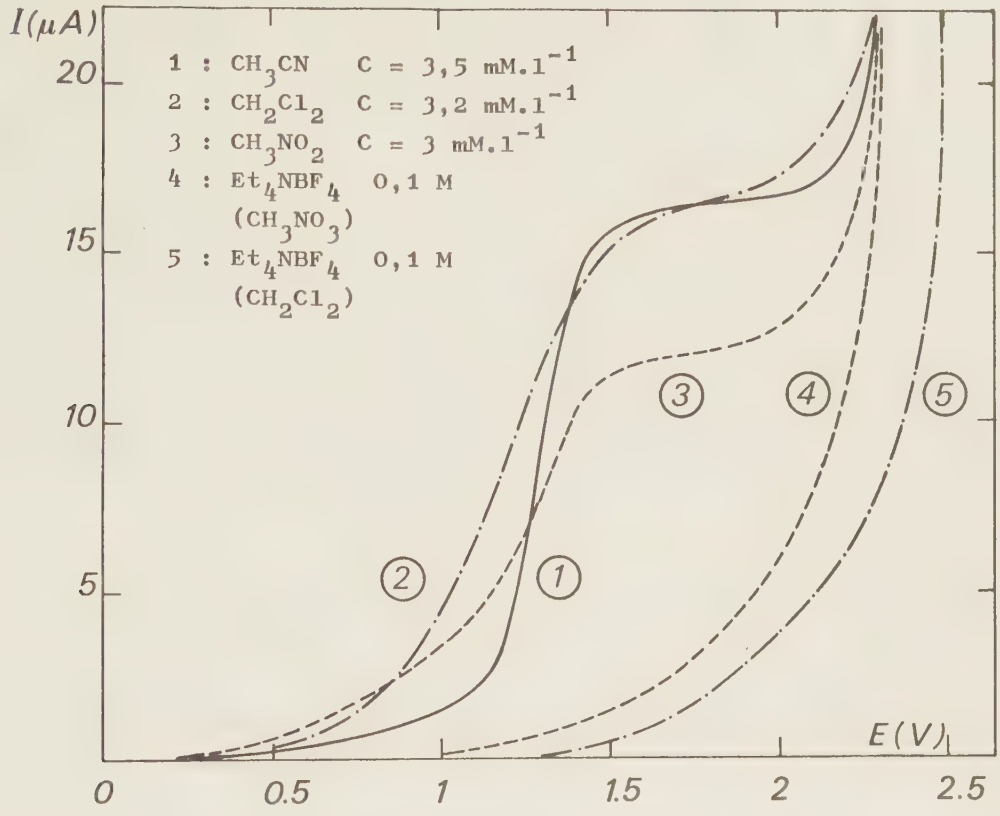


Courbes V.3 - Influence du solvant sur l'oxydation des ions pivalates sur P_t. ($Co \simeq 2,3$ mM.l^{-1})

Dans ces solvants, la courbe voltampérométrique est formée de deux vagues de hauteur inégale. L'effet du solvant augmente donc la différence des potentiels $E_{1/2}$ correspondant aux deux stades d'oxydation des ions pivalates.

* Nous avons vérifié que le pivalate et le méthyl-2 butanoate de tétra éthylammonium sont totalement dissociés dans les solvants par la proportionnalité du courant limite avec la concentration en ion étudié.

Dans le cas de l'ion méthyl-2 butanoate, le changement de solvant ne modifie pas l'allure des courbes voltampérométriques (courbes V.4)



Courbes V.4 : Influence du solvant sur l'oxydation des ions méthyl-2 butanoates sur une anode de platine.

Les valeurs correspondantes de n sont reportées dans le tableau V.6 et appellent les remarques suivantes :

Tableau V.6

Influence du solvant sur la détermination de "n_{app}".

Solvant	Sel de N^+Et_4	D $cm^2.s^{-1}$	$I_1.C^{-1}$	n_{app}
CH_3CN	$(CH_3)_3CCOO^-$	2,20	5,9	1,8
	$CH_3(C_2H_5)CH\text{-}COO^-$	2,27	4,4	1,3
	I^-	1,55	2,6	1
CH_2Cl_2	$(CH_3)_3CCOO^-$	4,14	5,8	1,6
	$CH_3(C_2H_5)CH\text{-}COO^-$	4,27	4,24	1,1
	I^-	2,91	2,88	1
CH_3NO_2	$(CH_3)_3CCOO^-$	1,22	4,95	1,6
	$CH_3(C_2H_5)CH\text{-}COO^-$	1,26	2,87	0,9
	I^-	0,86	2,47	1

1°) Les valeurs de n très voisines dans CH_2Cl_2 et CH_3NO_2 montrent un comportement identique de ces deux solvants malgré leurs propriétés physiques différentes. On observe en particulier pour l'ion méthyl-2 butanoate la limitation de l'oxydation au radical.

Ainsi à la différence des ions pivalates, l'effet du solvant est suffisamment important pour déplacer la seconde vague au delà du potentiel d'oxydation de l'électrolyte support.

2°) On peut noter l'augmentation de la valeur de n uniquement dans l'acétonitrile. Ce résultat est intéressant à remarquer dans le cas des ions méthyl-2 butanoate puisque ce composé conduit essentiellement au N-acylamide comme produit de substitution (chapitre I - schéma III). Comme nous l'avons signalé précédemment, la formation de ce produit azoté ne s'effectue pas au voisinage immédiat de l'anode puisque la valeur de n n'est pas affectée par la disparition d'ion carboxylate dans la réaction chimique.

f) Relations entre les valeurs de n et les résultats des électrolyses.

Dans le tableau V.7 nous avons mis en parallèle les valeurs de n, déterminées par voltampérométrie et les résultats de synthèse représentés par l'importance relative des réactions ioniques et radicalaires ($R^+/R^\bullet$)

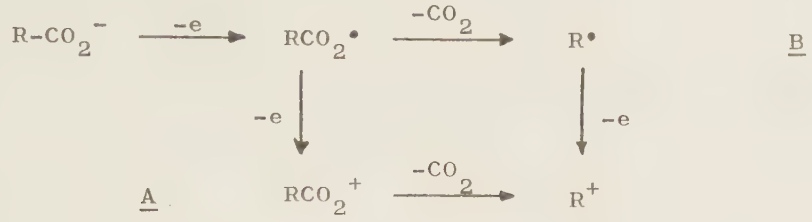
TABLEAU V.7

Etude des valeurs de n et de l'évolution du rapport $R^+/R^\bullet$

RCO_2^- R=	P.I (eV)	n_{app}	$\Sigma R^+/\Sigma R^\bullet$
CH_3-	9,95	1,02	
CH_3CH_2-	8,75	1,57	
nC_4H_9-	8,64	1,10	1,04
$(CH_3)_2CH-CH_2$-	8,35	1,37	2,30
$(CH_3)(C_2H_5)CH$-	7,93	1,29	26
$(CH_3)_3C$-	7,42	1,78	20

Pour les acides n-valérique , isovalérique et pivalique, l'augmentation de la valeur de n est parallèle à l'accroissement du rapport $R^+/R^\bullet$.
Les acides propanoïque et méthyl-2 butanoïque paraissent avoir un comportement particulier. L'importance des réactions ioniques dans le cas de l'ion méthyl-2 butanoate ne se reflète pas dans la détermination de n.

On sait que la formation du carbocation peut s'expliquer par les voies réactionnelles A et B suivantes :



Trois cas peuvent être envisagés :

1°) R est un groupe tertiaire.

Une telle structure est caractérisée par une vitesse élevée de décarboxylation. Le mécanisme réactionnel suivra la voie B dans laquelle la formation du carbocation dépend uniquement de la valeur du potentiel d'ionisation.

2°) R est un groupe primaire.

La valeur élevée (n = 1,57) obtenue dans le cas de l'ion propanoate jointe à une vitesse de décarboxylation certainement plus faible laisse présager la possibilité de formation du carbocation par l'intermédiaire de l'ion acyloxonium (voie A) parallèlement à la voie B . Cette dernière se limiterait au stade radical alkyle par suite de la valeur trop élevée du potentiel d'ionisation (probablement supérieure à celle de l'oxydation des ions perchlorates).
L'ion n-valérate est caractérisé par une valeur "n" proche de 1 (très inférieure à celle de l'ion propanoate). Par suite d'une vitesse de décarboxylation augmentée par rapport à l'acide précédent, la voie B devient prépondérante mais en se limitant au stade radical alkyle comme conséquence de la valeur élevée du potentiel d'ionisation (les valeurs des P.I. des radicaux éthyle et n-butyle sont très voisines).
Pour l'ion isovalérate, la détermination n=1,37 corrobore le passage au carbocation. Le mécanisme favorisé semble être la voie B qui évolue jusqu'au stade cationique par suite de l'abaissement du potentiel d'ionisation (sans que l'on puisse cependant éliminer une certaine intervention de la voie A).

3°) R est secondaire.

La vitesse de décarboxylation est plus grande que pour les acides primaires. La diminution du potentiel d'ionisation facilite le passage au stade cationique mais ce passage doit se faire à un potentiel voisin de celui de l'électrolyte support puisque le changement de solvant supprime la réaction $R^{\bullet} \longrightarrow R^{+}$ ($n \simeq 1$ dans CH_2Cl_2 et CH_3NO_2).
La non concordance des résultats observés dans le comportement de l'ion méthyl-2 butanoate en voltampérométrie et dans les électrolyses peut s'expliquer par une différence de potentiel de travail. En voltampérométrie, la réaction favorisée serait la réaction radicalaire puisqu'au début de la vague le potentiel anodique ne serait pas suffisant pour provoquer le passage $R^{\bullet} \longrightarrow R^{+}$; dans les électrolyses préparatives au contraire, le potentiel anodique est toujours supérieur à la valeur nécessaire à la formation du carbocation puisqu'il n'est plus limité par l'électrolyte support. Ce même phénomène se présente à un degré

moindre pour les structures primaires. La valeur voisine de 1 pour le n-valérate indique la limitation de son oxydation au stade radical dans le domaine des potentiels exploré en voltampérométrie.

3 - OXYDATION SUR UNE ANODE DE CARBONE VITREUX.

a) Généralités.

Les études voltampérométriques sur une anode de carbone vitreux ne sont pas très nombreuses en dépit des propriétés particulières attachées à ce matériau. CAUQUIS (21) a constaté que les cinétiques globales de certains processus électrochimiques complexes peuvent être plus rapides sur carbone vitreux que sur platine ; notamment lorsque les réactions chimiques couplées à l'échange électronique correspondent à un transfert de protons. L'exemple typique est l'oxydation de l'hydroxy-4 diphénylamine dans l'acétonitrile. Ce système est illustré sur platine par la présence d'une seule vague biélectronique et sur carbone vitreux par deux vagues monoélectroniques successives.

Il était dans ces conditions intéressant de comparer le comportement voltampérométrique des ions carboxylates sur platine et sur carbone vitreux et de noter si, les éventuelles variations pouvaient être reliées aux résultats de synthèse sur les deux matériaux.

Les domaines d'électroactivité sur carbone vitreux dans le milieu acétonitrile-Et_4NClO_4 0,1 M sont sensiblement identiques à ceux définis sur platine (partie expérimentale). Les courbes voltampérométriques sont tracées avec une vitesse de polarisation de 0,3 $V.mn^{-1}$ et de rotation de l'électrode de 750 $t.mn^{-1}$.

b) Etude des courbes obtenues.

Les sels de tétraéthylammonium analysés dans le tableau V.8 présentent sur une anode à disque de carbone vitreux (type C-P ou C-T (voir la description p.83)) une courbe intensité-potentiel composée d'une seule vague d'oxydation à l'exception des ions pivalates où pour une concentration inférieure à 0,5 $mM.l^{-1}$ on observe deux vagues définies par les potentiels $E_{1/2}$ = 0,8 V et $E^2_{1/2}$ = 1,1 V.

Les courbes voltampérométriques satisfont aux critères de diffusion établis par LEVICH (2).

- Le courant limite I_1 est proportionnel à la concentration en espèce électroactive dans le domaine $10^{-3} < C < 10^{-4}$ M.l^{-1} comme l'indiquent les valeurs constante du rapport $I_1.C^{-1}$ (figure V.5) :

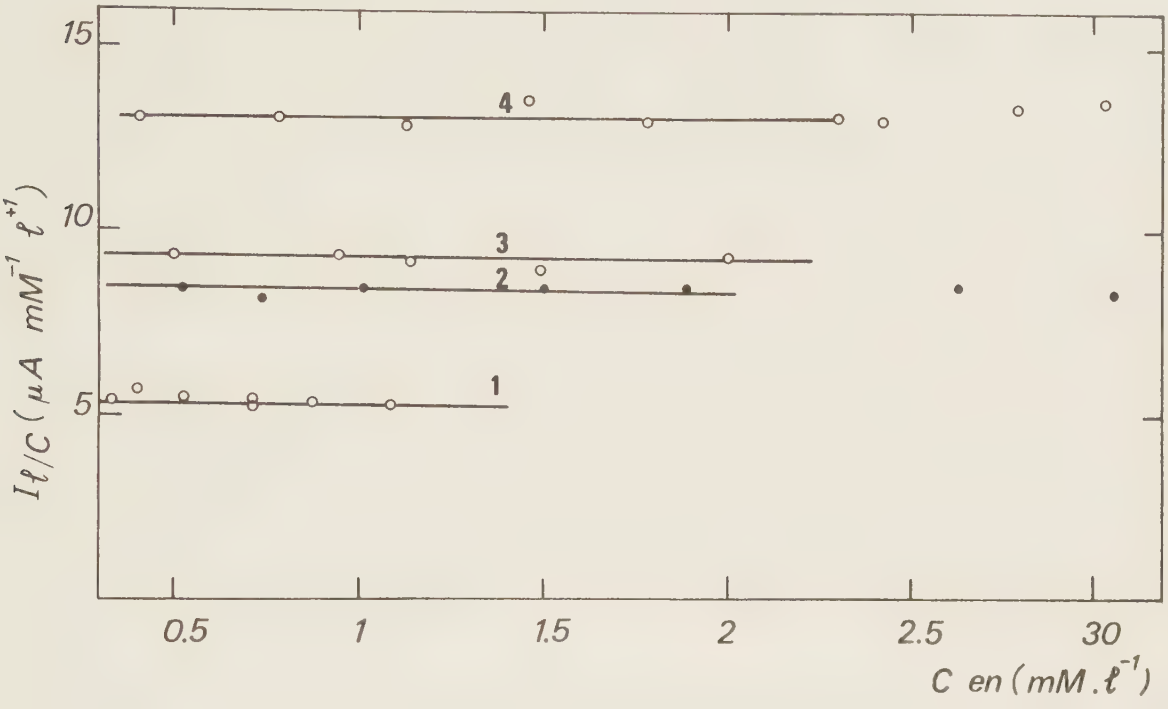


Figure V.5 : Détermination de la valeur du courant limite de diffusion : $\frac{I_1}{C}=f(C)$

Anode de carbone vitreux type C-P

N = 750 t.mn^{-1} T = 25°

1 Et_4NI

2 $CH_3-(CH_2)_3-COO^-\ ^+NEt_4$

3 $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-COO^-\ ^+NEt_4$

4 $(CH_3)_3CCOO^-\ ^+NEt_4$

- L'expression $I_1.C^{-1}.w^{-½}$ est indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode pour l'ion pivalate (figure V.6). Pour l'ion acétate, on observe une diminution de l'expression du courant limite lorsque $w^{½} > 15$. Nous avons vu que ce phénomène était lié à l'influence de la réaction chimique de décarboxylation (voir page 84) qui précède le second transfert électronique (puisque $n > 1$).

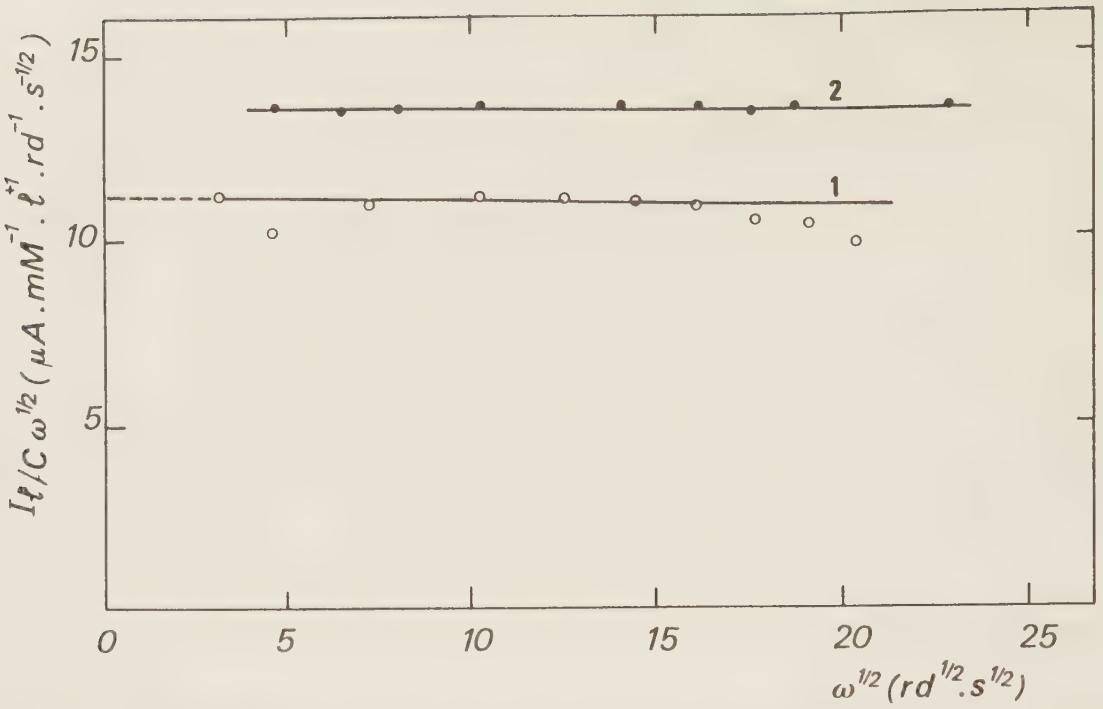


Figure V.6 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur l'expression $I_1/C\,\omega^{1/2}$
Anode de Carbone vitreux (type C-T) 1 $[CH_3COO^-]$ = 2,27 mM.l^{-1}
2 $[(CH_3)_3CCOO^-]$ = 1,39 mM.l^{-1}

- Le coefficient de température est de l'ordre de 1 % par degré.

c) Détermination des valeurs de n.

Par analogie à l'étude effectuée sur anode platine, nous avons déterminé la valeur de n par comparaison avec le comportement anodique de l'iodure de tétraéthylammonium. Ce composé présente sur carbone vitreux une courbe identique à celle observée sur platine. Ce fait associé aux mesures coulométriques à potentiel contrôlé (0,9 V) sur une anode de grande surface indique que le mécanisme d'oxydation des ions iodures est le même sur carbone vitreux et sur platine.

Les valeurs de n sont calculées à partir de l'expression (c) précédemment définie (page 83).

Nous avons reporté dans le tableau V.8 les résultats obtenus sur platine et sur carbone vitreux.

TABLEAU V.8

Caractéristiques voltampérométriques déterminées sur platine et sur carbone vitreux :

RCO_2^- $\overset{+}{N}$ Et_4 R=	Platine poli		Carbone vitreux (type C-P)		
	$E^*_{1/2}$ (V)	n_{app}	$E^*_{1/2}$ (V)	$I_1.C^{-1}$	n_{app}
CH_3-	1,39	1,02	0,98	8,4	1,06
$(CH_3)_2$ CH-CH_2-	1,33	1,37	0,95	9,4	1 38
CH_3-$(CH_2)_3$-	1,30	1,10	0,85	8,3	1,20
$(CH_3)_3C$-	1,22	1,78	0,82	13,1	1,95
Et_4 N I	2,6	1		5,32	1

* Les potentiels $E_{1/2}$ (Volt) sont définis par rapport à l'électrode de référence $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M dans l'acétonitrile pour une concentration en espèce électroactive voisine de 10^{-3} $M.l^{-1}$.

En ce qui concerne les potentiels de demi-vague, on constate que les valeurs sont dans tous les cas plus faibles sur carbone vitreux que sur platine. On est tenté d'attribuer ce phénomène à la présence d'une concentration en eau résiduelle au voisinage de l'anode plus élevée sur le carbone vitreux que sur platine comme cela a été cité par ailleurs (21).

Deux résultats viennent à l'appui de cette thèse :

- le déplacement des vagues voltampérométriques vers l'origine des coordonnées lorsque l'on augmente graduellement la teneur en eau du solvant.

- l'obtention dans le cas de l'électrolyse de $\emptyset_2$CHCOOH en milieu acétonitrile anhydre d'une fraction importante d'alcool (20 %) uniquement sur une anode carbone vitreux (chapitre III).

Les valeurs de n_{app} sont peu affectées par le changement de la nature de l'électrode. Le déplacement des vagues d'oxydation vers l'origine des potentiels facilite le passage au stade cationique en abaissant sensiblement le potentiel à l'oxydation $R^\bullet \longrightarrow R^+$ comme l'indique les valeurs de n plus élevées sur carbone que sur platine.

Cependant ces variations ne traduisent pas les différences observées en synthèse entre ces deux matériaux. Leur particularité respective est illutrée, par exemple dans le cas de l'acide n-valérique (22) par l'importance relative

des réactions ioniques et radicalaires ($R^+/R^\bullet$) qui régissent la formation des produits. Ce rapport est égal à 1 sur une anode de platine et à 16 sur anode de carbone amorphe (22). Il faut noter que ces différences peuvent être attribuées comme nous l'avons signalé dans le chapitre III, à une variation des vitesses de décarboxylation due à la présence de centres paramagnétiques sur le carbone (23) et des potentiels de travail. Le carbone plus résistant que le platine doit être porté à un potentiel anodique plus élevé pour obtenir une même intensité d'électrolyse.

Nous pensons que dans le cas des acides aliphatiques où les phénomènes d'adsorption sont peu importants (24) le comportement particulier du carbone doit être expliqué principalement par des variations de potentiel de travail que par une influence liée à la nature du matériau.

Il est à remarquer que les différences observées entre le carbone et le platine sont surtout importantes dans le cas des structures primaires. Ces structures ne s'oxydent au stade R^+ qu'à des potentiels élevés plus facilement obtenus sur carbone que sur platine.

On peut donc dire que la voltampérométrie ne donne pas des indications suffisantes pour expliquer les résultats observés en synthèse entre ces deux types de matériaux. Ceci peut paraître normal à la fois pour les acides primaires où l'on n'observe en voltampérométrie seulement le passage au stade radical à l'intérieur du domaine d'électroactivité de l'électrolyte support et pour les acides tertiaires où dans ce même domaine le stade R^+ est atteint aussi bien sur C que sur Pt.

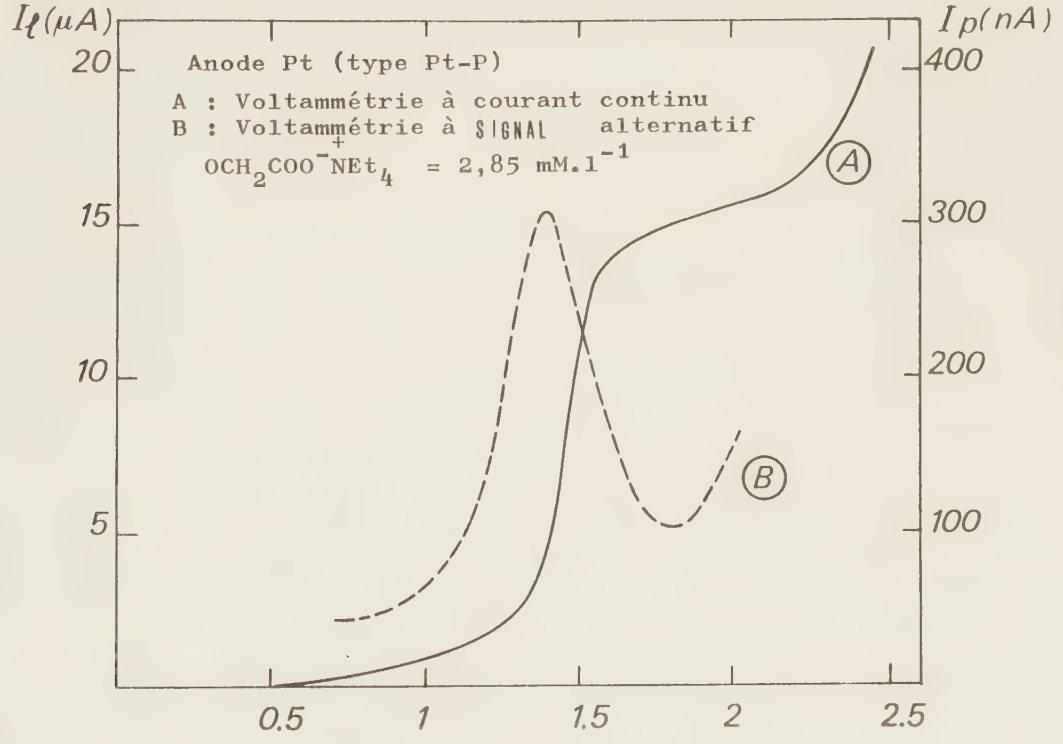
4 - APPLICATION A L'ETUDE DES IONS PHENYLACETATES

A - Anode de platine poli.

a) Etude de la morphologie des courbes voltampérométriques.

Les ions phénylacétates ont été analysés sous forme de sels de tétraéthylammonium en solution dans l'acétonitrile contenant une concentration de 10^{-1}M.l^{-1} en Et_4NBF_4. Les courbes intensité-potentiel sont enregistrées avec une vitesse de polarisation de 0,15 V.mn^{-1} sur une électrode tournante (N=750 t.mn^{-1}) de platine poli (type Pt-P et Pt-M).

Dans le cas de l'ion phénylacétate (courbes V.10), la courbe présente une seule vague d'oxydation caractérisée par le potentiel de demi-vague $E_{½}$ = 1,42 V (pour C=4,9 mM.l^{-1}). La transformée logarithmique ($E = f(\log \frac{i}{i_l - i})$) de cette courbe est reprédentée par une droite (coefficient de correlation 0,998) de pente 166 mV par unité de logarithme .



COURBES V.10 : Voltammétrie des ions monophénylacétates.

Par comparaison avec la valeur déterminée pour les ions acétates (120 mV/unité de logarithme) on constate que l'oxydation des ions monophénylacétates ne correspond pas à un transfert d'un seul électron.

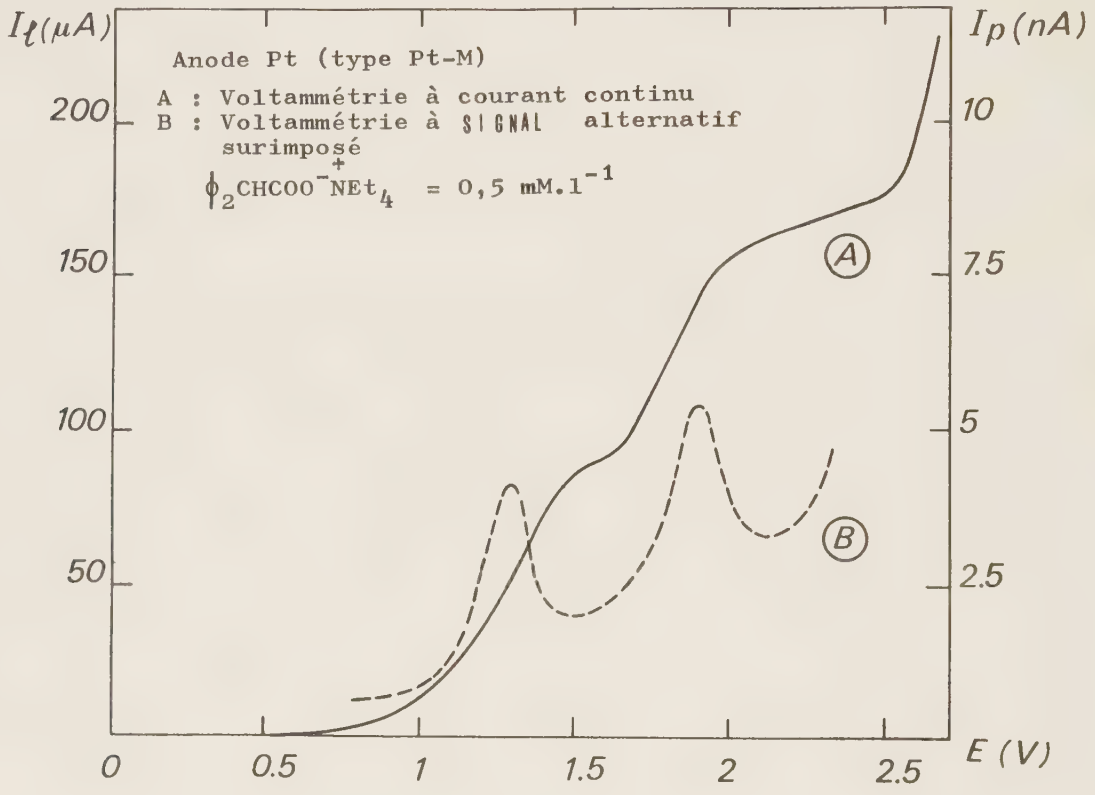
En voltampérométrie à tension alternative surimposée, la courbe ne présente qu'un seul pic anodique (Es = 1,40 V). Les potentiels correspondants aux deux stades d'oxydation sont donc très voisins. L'amplitude maximale du courant Is est reliée au nombre d'électron n échangé dans la réaction par la relation :

$$(d) \qquad Is = K' n^2 C D^{½}$$

où dans la constante K' interviennent les paramètres physiques et électrochimiques liés au système.

A partir des valeurs de $K'n^2$ (0,71 pour les ions acétates et 1,80 pour l'ion phénylacétate) on en déduit pour ce dernier n = 1,58 si on prend n = 1 dans le cas de l'ion acétate.

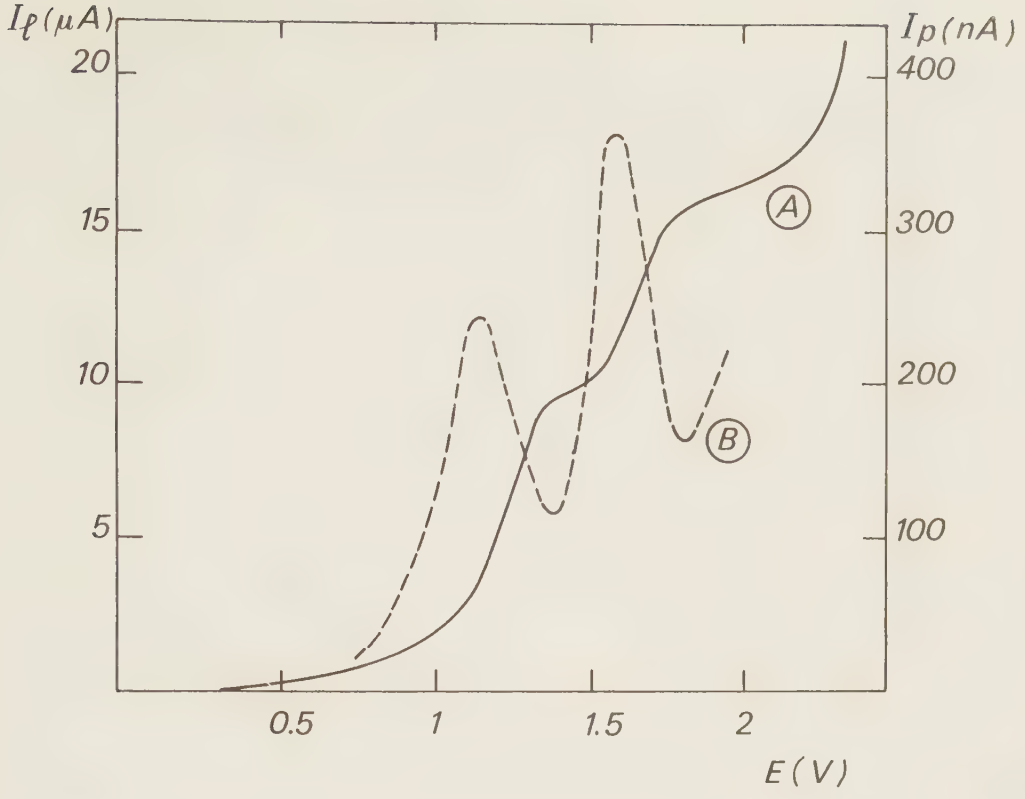
- Par contre l'existence de deux vagues distinctes dans le cas des ions diphénylacétate (courbes V.11) et triphénylacétates (courbes V.12)



COURBES V.11 : Voltammétrie des ions diphénylacétates.

témoigne la différence de comportement de ces ions par rapport aux ions monophénylacétate et carboxylates de la série aliphatique précédemment étudiés. Cependant les deux vagues ne sont pas suffisamment séparées (DE = 480 mV et I_{21}/I_{11} = 0,7 pour ϕ_2CHCOO^- ; DE = 360 mV et I_{21}/I_{11} 0,6 pour ϕ_3CCOO^-) pour déterminer avec précision les courants limites I_{11} et I_{21} de la première et seconde vague.

Aussi dans la suite nous envisagerons l'ensemble de la courbe voltampérométrique pour calculer le nombre global d'électron échangé dans la réaction d'oxydation.



Courbes V.12 : Voltammétrie des ions triphénylacétates
Anode Pt (type Pt - P)
A : Voltammétrie à courant continu
B : Voltammétrie à SIGNAL alternatif
$\{\phi_3 CCOO^- \overset{+}{N} Et_4\}$ = 2,54 mM.l^{-1}

La proportionnalité du courant limite I_1 avec la concentration en espèce électroactive est vérifiée par la valeur constante du rapport $I_1.C^{-1}$ (figure V.7).

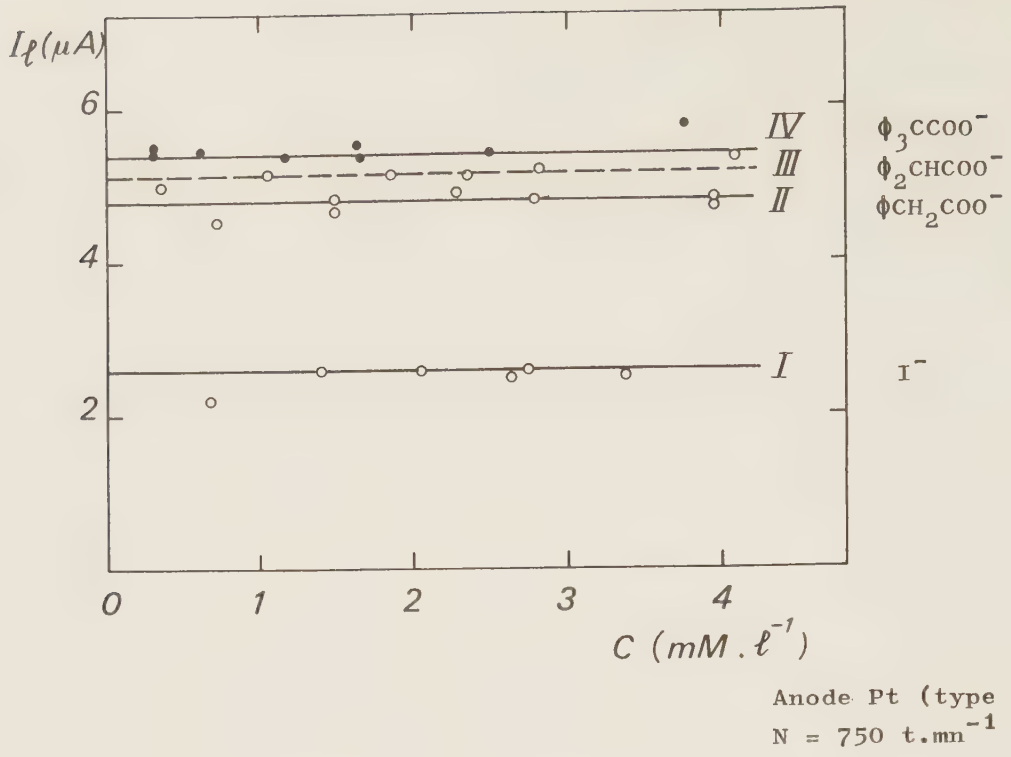


Figure V.7 : Détermination de la quantité $I_1.C^{-1}$ pour les ions phénylacétates.

On peut déduire de cette valeur $I_1.C^{-1}$ le nombre "n_{app}" d'électron échangé dans la réaction électrochimique en appliquant la relation (c).
Le tableau V.9 rassemble ces déterminations.

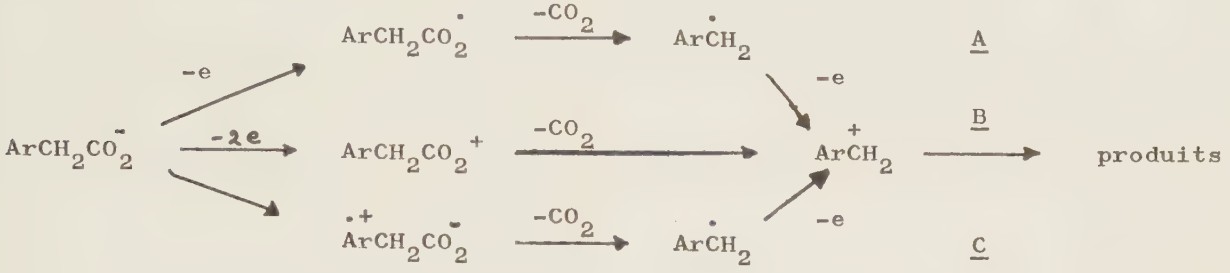
Tableau V.9

Détermination du nombre d'électron échangé dans l'oxydation des ions phénylacétates sur anode de platine (type Pt. - P)

$RCO_2^-\ N^+\ Et_4$ R=	Da $10^5 cm^2.s^{-1}$	$I_1.C^{-1}$ ($\mu A.mM^{-1}.l^{+1}$)	n_{app}	$E_{1/2}$	PI (eV)
CH_3-	2,82	4,3	1,08		9,95
ϕCH_2-	2,1	4,8	1,5	1,42	7,76
ϕ_2CH-	1,9	5,3	1,8	1,32 et 1,8 V	7,32
ϕ_3C-	1,8	5,4	1,9	1,24 et 1,60V	7,26
Et_4NI	1,55	2,6	1		

b) Analyse des résultats obtenus.

En plus des deux mécanismes d'oxydation (voies A et B) proposés pour expliquer l'oxydation électrochimique des ions carboxylates aliphatique, EBERSON (24) a émis l'hypothèse que le site d'oxydation, dans le cas des ions arylacétates, pourait être le groupe aryle (voie C).



D'après cet auteur (24) ce dernier mécanisme appelé réaction pseudo KOBBE ne peut être admis que dans le cas de l'oxydation anodique du méthyl-9 anthracène-10 acétate de cesium.
Ainsi comme en série aliphatique, les mécanismes A et B serviront de base à notre discussion sur les différences observées dans les valeurs de "n" suivant la structure étudiée.

- Dans le cas des ions monophénylacétates, le nombre n = 1,5 traduit son oxydation partielle en carbocation. Ceci est compatible avec la valeur de son potentiel d'ionisation (7,76 eV) voisine de celle des ions pivalates (7,42 eV). La valeur n que l'on obtient peut illutrer la facilité de dimérisation des radicaux benzyles.
Nous avons vu dans le chapitre III qu'il se posait pour les acides phénylacétiques un problème de vitesse de décarboxylation. En vue d'éclaircir ce point, nous avons comparé l'influence de la température sur le comportement électrochimique des ions iodures, acétates, n-valérate à celui de l'ion phénylacétate (tableau V.10)
Dans les exemples étudiés, le courant limite ($I_1.C^{-1}$) est proportionnel à la température dans le domaine $-20°C < T < 35°C$. Les valeurs correspondantes du coefficient de température défini par :

$$B = \frac{I_{21} - I_{11}}{T_2 - T_1} \times \frac{10^2}{I_{11}}$$ (où I_{11} et I_{21} représentent l'intensité du courant limite pour les températures T_1 et T_2) sont reportées dans le tableau V.10.

Tableau V.10

Composé étudié	I^-	$CH_3CO_2^-$	$BuCO_2^-$	$\phi CH_2CO_2^-$
Coefficient de température : B	0,97	1,05	1,2	1,4

L'influence de la température se reflète :

- sur la réaction électrochimique par l'intermédiaire du coefficient de diffusion. Elle est illustrée ici par les valeurs observées pour les ions iodures ou acétates.

- sur les réactions chimiques concurrentes au transfert électronique.

Parmi les exemples étudiés, c'est l'ion phénylacétate qui possède le coefficient le plus élevé.

L'influence de la température peut agir différemment selon le mécanisme envisagé.

1°) La réaction de décarboxylation k est infiniment rapide.

Le schéma réactionnel sera représenté par la compétition entre la vitesse de dimérisation et celle du second transfert électronique.

$$\phi CH_2CO_2^- \xrightarrow{-e} \phi CH_2CO_2^{\cdot} \xrightarrow[-CO_2]{k} \phi CH_2^{\cdot} \longrightarrow \phi CH_2CH_2\phi$$

$$\phi CH_2^{\cdot} \xrightarrow{-e} \phi CH_2^{+}$$

Une élévation de température favorisera la dimérisation par rapport au passage au carbocation.
Cet effet ne se reflète pas dans la valeur du coefficient de température observé pour l'ion phénylacétate.

2°) La réaction de décarboxylation est lente.

La vitesse de décarboxylation augmentera avec la température ce qui se traduira par une concentration plus élevée de radicaux benzyles au voisinage de l'anode.

$$\phi CH_2CO_2^- \xrightarrow{-e} \phi CH_2CO_2^{\cdot} \xrightarrow[-CO_2]{k} \phi CH_2^{\cdot} \longrightarrow \phi CH_2^{+}$$

Ceci entrainera comme corrolaire une augmentation de l'importance des carbocations parallèlement à celle du dimère. Cet aspect réactionnel est conforme aux résultats expérimentaux. On peut donc en déduire que la réaction de décarboxylation des espèces ϕCH_2CO_2 n'est pas infiniment rapide.

- Les ions diphénylacétates et triphénylacétates ont un comportement électrochimique très voisin. Dans les deux cas la courbe intensité-potentiel est formée de deux vagues. L'ensemble de ces deux vagues correspond à un nombre n voisin de 2. La similitude de ces résultats doit donc traduire un mécanisme d'oxydation identique. Rappelons que la deuxième vague ne peut provenir du passage $R^{\cdot} \longrightarrow R^{+}$ puisque le potentiel d'oxydation des radicaux triphényl méthyle (15) est voisin de 0,27 V/ECS. Ceci confirme l'interprétation des résultats obtenus en synthèse à savoir que la décarboxylation lente des espèces radicalaires $\phi_2CHCO_2^{\cdot}$ et $\phi_3CCO_2^{\cdot}$ facilitait la formation du carbocation par le passage à l'ion acyloxonium.

La décarboxylation de cette espèce ionique peut se produire ainsi à l'intérieur de la solution pour donner naissance à un carbocation. La grande stabilité du cation diphénylméthyle se traduit par sa réaction avec le meilleur nucléophile pour donner principalement l'ester. Une différence apparaît cependant entre les résultats de synthèse et ceux de voltampérométrie. Elle est représentée par l'importance du dimère isolé dans les électrolyses préparatives sur une anode de platine.
L'explication que l'on peut proposer ferait intervenir des facteurs densité de courant (plus élevées en synthèse que dans les études analytiques) et d'agitation, qui provoquerait la désorption de $RCO_2^{\bullet}$). La décarboxylation de cette espèce interviendrait alors au sein de la solution et non au voisinage de l'électrode ce qui ne permet plus son oxydation ultérieure en R^+.

B) Anode de carbone vitreux.

D'une façon générale, les courbes intensité-potentiel sont moins bien définies sur une anode de carbone que sur platine. A l'exception des ions triphénylacétates, elles sont constituées d'une seule vague d'oxydation dont la hauteur est proportionnelle à la concentration.

Les résultats présentés dans le tableau V.11 corrspondent à des valeurs moyennes. On peut en extraire les informations suivantes par comparaison avec le tableau V.8.

1°) Comme en série aliphatique, le mécanisme d'oxydation est peu influencé par la nature (carbone ou platine) de l'électrode indicatrice.

2°) L'existence d'une seule vague d'oxydation (cas de $\phi CH_2CO_2^-$ et $\phi_2CHCO_2^-$) ou de deux vagues peu séparées (ϕ_3CCOO^-) semble indiquer que le carbone vitreux stabilise d avantage que le platine l'espèce acyloxy par adsorption sur les centres paramagnétiques du carbone (23) et diminue donc son potentiel d'oxydation. Le mécanisme d'oxydation préférentiel correspond au passage par l'ion acyloxonium.

Tableau V.11

Détermination du nombre d'électron sur une anode carbone vitreux.

RCO_2-N Et_4^+ R=	$I_1.C^{-1}$ ($\mu A.mM^{-1}.l^{+1}$)	n_{app}
CH_3-	8,4	1,06
ϕCH_2-	9,75	1,5
ϕ_2CH-	11,5	1,9
ϕ_3C-	12	2,02
Et_4NI	5,32	1

3°) Dans le cas de l'ion diphénylacétate, les valeurs de n proche de 2 se reflètent en synthèse par l'importance de la fraction ester isolée sur carbone comme sur platine. La formation majoritaire de ce composé a été relié (chapitre III) à la stabilité des espèces $\phi_2CHCO_2^{\bullet}$ dont la vitesse de décarboxylation plus lente faciliterait le passage à l'ion acyloxonium.

Cependant contrairement à ce que laissait prévoir la valeur de n déterminée sur platine, on observe la présence d'une fraction importante de dimère dans les électrolyses préparatives.

On peut trouver une explication à cette constatation en admettant par analogie aux ions monophénylacétates (23) que le platine adsorbe moins fortement les espèces $\phi_2CHCO_2^{\bullet}$ que le carbone. L'agitation de la solution au cours des électrolyses préparatives doit désorber l'espèce acyloxy qui se décarboxyle ensuite dans la solution pour donner le dimère.

CHAPITRE II

ETUDE PAR CHRONOPOTENTIOMETRIE

DE L'OXYDATION ANODIQUE D'IONS CARBOXYLATES

Le chronopotentiométrie est l'étude du potentiel pris par l'électrode indicatrice au cours d'une électrolyse sous une intensité constante i (supérieure à la valeur du courant limite de diffusion). Elle permet d'observer des phénomènes qui se produisent trop rapidement en régime stationnaire. Elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude des réactions complexes à l'électrode puisqu'elle peut séparer les différentes étapes électrochimiques si les espèces intermédiaires formées sont suffisamment stables pour être décelées. BESSON et GUITON (3) soulignent du reste que c'est l'une des rares méthodes susceptible de donner avec assez de précision des résultats quantitatifs pour tous les systèmes électrochimiques étudiés.

I - GENERALITES

Les bases théoriques de cette méthode d'analyse ont été établies par SAND (25) et DELAHAY (26) pour de nombreux types de réactions électrochimiques. Le traitement mathématique appliqué à de nombreux systèmes reversibles et irréversibles (27) est parfaitement corroboré avec les résultats expérimentaux. Aussi nous nous limiterons à l'exposé des caractères distinctifs de cette méthode qui a été par ailleurs parfaitement décrite (3, 6, 25 - 31).

Dans les conditions définies par le phénomène de la diffusion, on constate que l'imposition d'un courant i constant entraîne une brusque variation du potentiel de l'électrode indicatrice pour un temps τ appelé temps de transition.

Cette donnée expérimentale est reliée aux différents paramètres électrochimiques par l'expression (g) valable pour une réaction reversible ou irréversible (31).

$$(g) \qquad \frac{i_{\frac{1}{2}}}{A.C} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} nFD^{\frac{1}{2}}}{2} R$$

où i, n, F, A, C ont leurs significations habituelles et R représente un terme correctif qui tient compte de la forme cylindrique de l'électrode.

Dans le cas où les espèces intermédiaires formées au cours de l'électrolyse sont suffisamment stables, les différentes étapes de la réaction électrochimiques seront séparées dans le temps et définies par un temps de transition caractéristique. L'expression (g) permet de déterminer le nombre n d'électron transféré au cours de l'étape étudiée si on connaît les valeurs du coefficient de diffusion D et de la surface réelle de l'électrode indicatrice. Cette dernière est déterminée par l'étude dans les mêmes conditions expérimentales de la réduction électrochimique d'une substance de référence telle que le ferricyanure de potassium ou la quinone (29) (partie expérimentale). Les temps de transition sont mesurés selon la méthode de KUWANA (32), qui est celle recommandée par ADAMS (33). Les valeurs indiquées dans les différents tableaux correspondent à la moyenne de plusieurs déterminations effectuées pour la même intensité d'électrolyse.

2 - APPLICATION A L'ETUDE DES IONS CARBOXYLATES.

Les sels de cesium des acides suivants ont été étudiés dans le milieu acétonitrile - Et_4NClO_4 0,2 $M.l^{-1}$ sur une électrode de platine (type Pt-10 ou Pt-16)

- en série aliphatique : les acide protanoïque, méthyl éthyl acétique, pivalique et n-valérique.
- en série aomatique : les acides mono, di et triphénylacétiques.

a) Cas des ions pivalates :

Nous avons reproduits les résultats de REINCHENBACHER (6) avec l'ion pivalate. On observe deux temps de transition. Le premier τ_1 correspond (en appliquant la relation (g) à un échange monoélectronique ($n=1\pm0,06$). La valeur constante (143 ± 8) de l'expression $i_{\frac{1}{2}}$ montre que le processus est contrôlé par le seuil phénomène de diffusion. Le fait d'obtenir deux temps de transition indique que le passage au stade cationique s'effectue à un potentiel supérieur à celui de la première étape d'oxydation représentée dans le schéma suivant :

$$RCO_2^- \underset{-e}{\rightleftharpoons} RCO_2^{\cdot} \xrightarrow[-CO_2]{k} R^{\cdot} \underset{-e}{\rightleftharpoons} R^+$$

Si on admet que la constante de vitesse de décarboxylation k est infiniment grande on se ramène au processus du type $A \underset{}{\overset{n_1 e}{\rightleftharpoons}} B \overset{n_2 e}{\rightleftharpoons} C$. Les temps de transition τ_1 et τ_2 des deux transferts électroniques sont reliés dans le cas d'une diffusion cylindrique (29) à la relation (H).

$$(H) \quad \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{(n_1 + n_2)^2}{n_1^2} \frac{\left[1 - \frac{\pi^{1/2} D^{1/2} \tau_1^{1/2}}{4\ ro}\right]}{\left[1 - \frac{\pi^{1/2} D^{1/2} (\tau_1 + \tau_2)^{1/2}}{4\ ro}\right]} - 1$$

qui montre que :

- si D est grand et ro petit, τ_2 / τ_1 suit le même sens de variation que τ_1. Nous avons constaté ce fait sur tous les exemples étudiés.

- si $n_1 = n_2 = 1$, la limite du rapport τ_2 / τ_1 est 3.

Les résultats expérimentaux rassemblés dans le tableau I montrent que $\tau_2 / \tau_1 < 3$.

TABLEAU I

Oxydation des ions pivalates

C. 1,15 mM.l^{-1} R = 1,20

i (µA)	τ_1(s)	$i\tau_1^{1/2}$	τ_2	$\frac{\tau_2}{\tau_1}$
42,8	14,7	163,5	28	1,9
50	7,80	139,5	13,7	1,75
60	5,45	140	9,5	1,73
60	5,48	140	8,4	1,53
67	4,7	145	6,9	1,47
75	3,85	147	5,1	1,33
75	3,9	148	4,8	1,23
87	2,7	143	3,8	1,35
100	2,4	155	2,8	1,17
100	2,55	160	3	1,18
100	2,6	161	3,5	1,34

REINCHENBACHER (6) observe le même phénomène qu'il a interprété par la disparition d'une fraction des radicaux alkyles dans des réactions de dismutation et de dimérisation concurrentes au deuxième transfert électronique. Il a donc admis implicitement que k est infiniment grand.
Mais nos résultats voltampérométriques qui indiquent un échange biélectronique, nous amènent à penser qu'il faut plutôt considérer la valeur de τ_2 / τ_1 comme la conséquence d'une valeur finie de la constante de vitesse de la réaction de

décarboxylation.

En effet, dans le cas d'un mécanisme E.C.E., si $k\tau_1^{1/2} > 8$, REIMUTH (34) a établi l'équation suivante (I) pour définir le second temps de transition :

$$(I) \qquad (\tau_1 + \tau_2)^{1/2} = (\tau_1 + \tau_2)_\infty^{1/2} - \left(\frac{n_2}{n_1}\right) (\pi k)^{-1/2} \operatorname{arctang} \left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)^{1/2}$$

où $(\tau_1 + \tau_2)_\infty$ représente la somme des deux temps de transition attendue pour une constante de vitesse infiniment grande (ce qui nous ramène au cas précédent). En prenant le premier terme du développement limité de arctant $\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)^{1/2}$ on en déduit l'expression (J) :

$$(J) \qquad (\tau_1 + \tau_2)^{1/2} = (\tau_1 + \tau_2)_\infty^{1/2} - \frac{n_2}{n_1} (\pi k)^{-1/2} \left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)^{1/2}$$

Donc dans le cas général τ_2 dépend de k ce qui entraîne que τ_2 / τ_1 est inférieure à la valeur prévue lorsque k est infiniment grand.

b) Cas des ions méthyl-2 butanoates.

Les courbes chronopotentiométriques sont constituées de deux vagues définies par les temps de transition τ_1 et τ_2 et les potentiels de quart de vague E_1 et E_2 indiqués dans le tableau II. Les études ont été réalisées sur une électrode de platine soit du type Pt-16 (surface réelle 0,225 cm^2) soit du type Pt-10 (surface réelle 0,265 cm^2) et avec deux solutions de différente concentration (Co = 1,45 $mM.l^{-1}$ et C'o = 1,13 $mM.l^{-1}$). Les mesures indiquées correspondent à la moyenne de 3 tracés . Le coefficient de diffusion est mesuré par conductimétrie.

Comme dans le cas de l'ion pivalate, le premier temps de transition correspond à un transfert monoélectronique n = 0,95 ± 0,02. La valeur constante (45,5 ± 1,5) de l'expression $i\tau_1^{1/2} / AC$ montre que le processus est contrôlé par les seuls phénomènes liés à la diffusion.

TABLEAU II

Etude de la première vague d'oxydation de l'ion méthyl-2 butanoate.

C ($mM.l^{-1}$)	A (cm^2)	i (μA)	τ_1 (s)	E_1	$i\tau_1^{1/2}$ ($\mu A.s^{+1/2}$)	$\frac{i\tau_1^{1/2}}{A.C}$
		50	9,9	1,1	158	484
		60	6,8	1,05	156	478
1,45	0,225	66	5,3	1,05	152	466
		75	4,3	1,02	156	478
		78	3,54	1,02	149	457
		80	3,5	1	146	448
		75	5,4	1,02	175	456
1,45	0,265	80	4,5	1,03	170	442
		100	3,3	1,05	182	475
		37	10	1,1	117	460
1,13	0,225	43	6,8	1,08	112	440
		50	5,1	1,09	113	444
		60	4,4	1,09	126	494

Dans le tableau III nous indiquons les caractéristiques du second temps de transition.

TABLEAU III

Etude du second temps de transition de l'oxydation du méthyl-2 butanoate.

C ($mM.l^{-1}$)	A (cm^2)	i (μA)	τ_2 (s)	τ_2/τ_1	E_2 (V)	$E_2 - E_1$ (V)
		50	6,2	0,627	1,80	0,7
		60	4,2	0,618	1,81	0,76
1,45	0,225	66	3,4	0,642	1,8	0,75
	(Pt-16)	75	2,3	0,535	1,82	0,8
		78	2	0,565	1,82	0,8
1,45	0,265	75	4	0,740	1,80	0,78
		80	2	0,444	1,84	0,76
		100	1,2	0,364	1,82	0,73
1,13	0,225	37	8,5	0,850	1,85	0,75
		43	6,2	0,955	1,83	0,75
		50	4,4	0,863	1,84	0,75
		60	3,5	0,795	1,85	0,76

Si on compare le comportement des ions pivalates et méthyl-2 butanoates, on constate que le rapport τ_2/τ_1 (pour un même τ_1) est le plus grand dans le cas d'une structure tertiaire.

Il en est de même de l'expression $i\,\tau_2^{1/2}.A^{-1}.c^{-1}$ évaluée pour les ions pivalate et méthyl-2 butanoate (tableau IV).

TABLEAU IV

Evaluation de l'expression $i\,\tau_2^{1/2}.A^{-1}.c^{-1}$

i (µA)	$\begin{matrix}Me\\Et\end{matrix}>CH-CO_2^-$	$(CH_3)_3\ C\ CO_2^-$
50	383	1370
60	378	1742
75	347	1610
80	342	1680

Deux facteurs peuvent intervenir pour justifier ce phénomène :

- la valeur relative de la constante de vitesse de décarboxylation.

- l'existence de réactions chimiques radicalaires concurrentes au transfert électronique.

REICHENBACHER (6) admet que la diminution de l'importance du second temps de transition provient de la disparition d'une partie des radicaux dans des réactions de dismutation et de dimérisation. Cette hypothèse ne peut pas être éliminée a priori pour ce système puisque la voltampérométrie donne un nombre d'électron échangé inférieur à 2. Nous pensons cependant vu la rapidité du processus en chronopotentiométrie que cette dimérisation ne peut se produire. On devrait d'ailleurs observer une diminution du rapport τ_2/τ_1 avec l'allongement des temps de transition ; ce qui n'est pas le critère constaté.

- ion isovalérate.

La courbe chronopotentiométrique est caractérisée par un seul temps de transition. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau V.V.

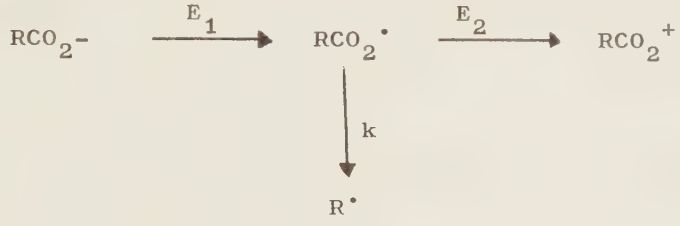
TABLEAU V

Oxydation des ions isovalérates

i(µA)	τ (s)	$E_{1(V)}$	$i\tau^{1/2}.c^{-1}$
30	19,8	1,35	156
35	16	1,30	158
37	11,8	1,26	144
45	8,7	1,27	149
50	7,2	1,35	151

La valeur constante (151 ± 7) de l'expression $i\tau^{1/2}.c^{-1}$ montre que le système est contrôlé par le phénomène de diffusion. En remplaçant cette valeur dans l'expression (g) on en déduit n=1,32 ± 0,07 qui indique un échange supérieur à un transfert monoélectronique. Le fait d' obtenir qu'une seule vague indique que le deuxième échange se fait à un potentiel voisin de celui du premier transfert. Nous proposons donc pour expliquer ce résultat que comme la vitesse de décarboxylation augmente avec l'allongement de la chaine carbonée, le passage par la voie radicalaire est favorisée. Cependant pour ce type d'acide la valeur de n témoigne de la formation du carbocation. Celle-ci peut être envisagée à partir RCO_2^+ en admettant que la différence $E_2 - E_1$ a fortement diminué.

Le phénomène analysé pourrait correspondre au mécanisme :



L'hypothèse d'envisager un rapprochement des potentiels E_1 et E_2 peut paraître surprenant mais nous verrons ultérieurement que dans le cas des acides diphényl et triphénylacétique c'est la seule explication qui nous a paru compatible avec les résultats voltampérométriques et chronopotentiométriques.

- ion propanoate.

La courbe est caractérisée par les deux temps de transition τ_1 et τ_2 dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Oxydation des ions propanoates

i (μA)	τ_1(s)	τ_2(s)	τ_2/τ_1	E_1 (V)	E_2 (V)	$\frac{i\tau_1^{1/2}}{C}$
91	9,6	6,75	0,703	1,17	1,8	145
100	8;1	4,7	0,58	1,1	1,77	146
110	6,5	3,6	0,554	1,15	1,86	146
120	5,45	3,1	0,566	1,17	1,8	144
150	3,7	1,75	0,473	1,08	1,83	147

On constate l'importance relative du second temps de transition dont la valeur est voisine de celle obtenue pour les ions méthyl-2 butanoates. Nous pensons que

ce résultat confirme le mécanisme proposé :

La valeur élevée (PI = 8,75 eV) du potentiel d'ionisation des radicaux éthyles ne permet pas leur oxydation en carbocation. Le deuxième temps de transition ne peut s'expliquer que par la formation de l'espèce RCO_2^+. Rappelons que les vitesses de décarboxylation varient dans l'ordre R tertiaire > R secondaire > R primaire.

- ion n valérate.

Il n'a pas été possible de faire de mesures de τ_1 et de τ_2 sur les courbes obtenues. Nous pensons que ce phénomène provient d'une valeur faible de τ_2 et d'un potentiel E_2 proche de E_1. Ceci rend la courbe non analysable.

Cet ensemble de résultats nous semble confirmer qu'à l'échelle de temps de la chronopotentiométrie la décarboxylation des radicaux acyloxy est un processus lent et que les acides primaires sont susceptibles d'évoluer par un mécanisme E.E.C.

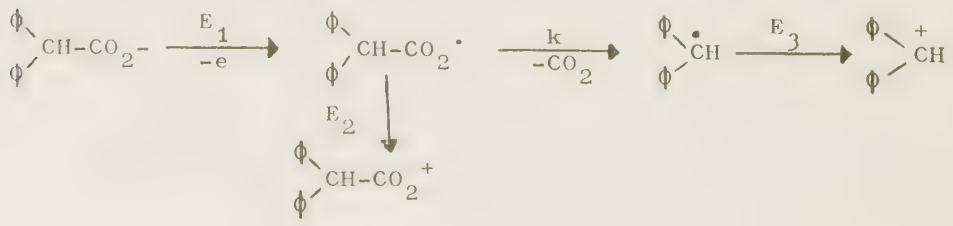
B - APPLICATION AUX IONS PHENYLACETATES.

- monophénylacétate

Nous n'avons pas réussi à obtenir une courbe d'oxydation exploitable de cet ion. Nous pensons que ceci est dû à une faible valeur de τ_2 [cet acide se décarboxylant lentement (voir p.36)] et à un potentiel E_3 voisin de E_1.

- diphénylacétate

On observe dans ce cas un seul temps de transition caractérisé par un potentiel d'oxydation voisin de 1,5 V. Ceci indique que l'espèce issue du premier transfert est oxydée au même potentiel que le composé de départ (34).



Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

$C_{(mM.l^{-1})}$	$i(\mu A)$	$\tau_{(s)}$	$i\tau^{1/2}$	$i\tau^{1/2}.C^{-1}$ $(A.sec^{-1/2}.cm^3.M^{-1})$
2,09	298	3	512	247
	248	5	554	265
	198	8,5	580	277
	176	10	556	266
	165	15	638	306
2,38	243	6,1	600	252
	214	8,05	605	255
	195	12	646	271
	180	14	673	282

La valeur moyenne (264 ± 20) des expressions de $i\tau^{1/2}.C^{-1}$ indique que la vague d'oxydation correspond à un mécanisme biélectronique ($n = 2,06 \pm 0,08$). On est tenté d'interpréter ce résultat par un mécanisme de type classque :

$$RCO_2^- \xrightarrow{-e} RCO_2^{\cdot} \xrightarrow{-CO_2} R^{\cdot} \xrightarrow{-e} R^+$$

La facilité d'oxydation du radical diphénylméthyle est illustrée par la valeur (PI = 7,32 eV) du potentiel d'ionisation.

Mais ce résultat n'est pas compatible avec les observations déduites des courbes voltampérométriques qui sont caractérisées par deux vagues d'oxydation. Ces vagues avaient été interprétées par le mécanisme :

$$RCO_2^- \xrightarrow{-e} RCO_2^{\cdot} \xrightarrow{-e} RCO_2^+$$

qui impliquait une vitesse de décarboxylation lente.
Il semblerait donc que cette différence de comportement des ions diphénylacétates en voltammétrie et en chronopotentiométrie serait liée à des variations d'état de surface des électrodes qui entraînerait une diminution de la valeur du potentiel de passage $RCO_2^{\cdot} \xrightarrow{-e} RCO_2^+$ en chronopotentiométrie par rapport à la voltammétrie.

- triphénylacétate

Ces ions présentent un comportement analogue à celui observé avec le diphénylacétate. Les courbes chronopotentiométriques sont caractérisées par un seul temps de transition dont les valeurs sont notées dans le tableau V.12.

TABLEAU V.12

Oxydation des ions triphénylacétate de cesium C = $2,4.10^{-4}$ mM.l^{-1}

i (μA)	τ (s)	$i\,\tau^{1/2}.C^{-1}$ ($A.sec^{-1/2}.cm^3.M^{-1}$)
60	2	354
50	2,2	308
43	3,4	329
35	3,8	285
30	5,2	286
25	9,4	319

L'imprécision des mesures expérimentales provient de la faible solubilité du sel de cesium de cet acide. La valeur moyenne de l'expression $i\,\tau^{1/2}.C^{-1}$ = 313 donne n = 2,4.

Nous envisageons pour cet ion les mêmes interprétations que pour le précédent.

C O N C L U S I O N

L'ensemble de nos résultats expérimentaux met en évidence la complexité des phénomènes pouvant intervenir au voisinage de l'électrode.

Une différence fondamentale apparaît dans le comportement des acides aliphatiques et arylaliphatiques : On observe, indépendamment de la stabilité relative des carbocations engendrés, pour les premiers la formation exclusive des produits de substitution azotés tandis que pour les seconds la voie prépondérante correspond à la formation d'alcool et d'ester. Il est à noter dans ce dernier cas que la diminution de la teneur en eau du solvant s'accompagne de la disparition de l'alcool non en faveur des produits azotés mais du carbure de dimérisation.
L'influence de la nature de l'anode (carbone et platine) fait ressortir que parmi les acides arylaliphatiques étudiés seul l'acide diphénylacétique est sensible à ce facteur.

L'étude voltampérométrique et chronopotentionmétrique a été entreprise dans le but d'élucider le mécanisme d'oxydation des ions carboxylates et d'expliquer l'origine réactionnelle des produits isolés. On constate que la difficulté de corréler les résultats de synthèse avec les déterminations analytiques réside principalement dans le fait qu'en préparative les potentiels anodiques sont toujours suffisants pour provoquer le passage au stade cationique.

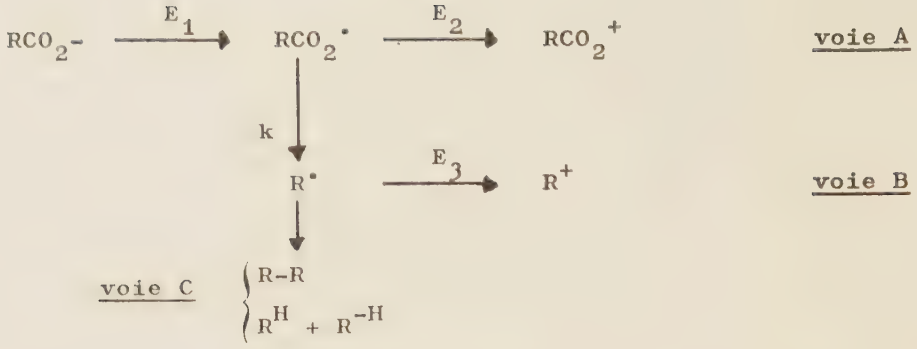
Cependant ces études ont semblé mettre en évidence les points importants suivants :

- La décarboxylation du radical acyloxy ne peut pas être considérée comme un processus infiniment rapide tout au moins à l'échelle de temps de la chronopotentiométrie.

- Pour les acides aliphatiques, le potentiel de passage $R^{\bullet} \longrightarrow R^{+}$ est supérieur au potentiel $RCO_2^{-} \longrightarrow RCO_2^{\bullet}$

En fonction de la structure de l'acide, nous avons pu proposer les mécanismes suivants :

- Pour les acides primaires, la décarboxylation lente favorise le mécanisme "voie A" parallèlement au mécanisme traditionnel "voie B". Ce dernier se limite au stade radical alkyle puisque le potentiel E_3 est supérieur à celui de l'électrolyte support.



- Pour les acides aliphatiques tertiaires, un mécanisme de type ECE est favorisé par l'augmentation de la vitesse de décarboxylation et par les valeurs plus faibles des potentiels d'ionisation R·.

- Les acides diphénylacétique et triphénylacétique ont un comportement intermédiaire qui correspond à la stabilité particulière des espèces acyloxy et à la facilité de passage au stade cationique.

Cependant chaque structure étudiée a un comportement particulier qui est résumé dans le tableau suivant. Le signe + indique le mécanisme favorisé.

Etude du mécanisme d'oxydation des ions carboxylates sur une anode de platine dans l'acétonitrile.

RCO_2^- R=	A	B	C
CH_3 -			+
CH_3-CH_2-		+	
CH_3-$(CH_2)_3$-			+
$(CH_3)_2$-CH-CH_2-		+	
CH_3 CH- C_2H_5			+
$(CH_3)_3C$-		+	
OCH_2			+
O_2CH	+		
O_3C	+		

BIBLIOGRAPHIE

1 D.H. GESKE
J. Electroanal. Chem., 1960, 1, 502.

2 V.G. LEVICH
"Physico chemical hydrodynamics", prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey, 1962.

3 M.M. BAIZER
"Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, New York, 1973.

R.N. ADAMS
"Electrochemistry at solid electrodes", Marcel Dekker, New York, 1969.

J. ROBIN
"Introduction aux méthodes électrochimiques", Masson, Paris, 1967.

D.R. BROWNING
"Methodes électrochimiques d'analyse", Masson, Paris, 1972.

G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON
"Les réactions électrochimiques", Masson, Paris, 1959.

C.K. MANN, K.K. BARNES
"Electrochemical Reaction in Non aqueons systems", Marcel Dekker, New York, 1970.

4 A.I. POPOV et D.K. GESKE
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 1340.

V.A. MACAGUO, GIORDANO, ARVIA
Electrochimica 1969, 335.

5 P.H. REICHENBACHER, M.D. MORRIS, P.S. SKELL
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 3432.

6 I.M. KOLTHOFF et J.J. LINGANE
"Polarography", 2ème édition, interscience, New York, 1952, p.97 .

7 "Handbook of Chemistry and Physics", 49th édition .

8 La surface de l'électrode a été déterminée à partir de l'étude voltampérométrique de l'ion ferrocyanure.

9 Nous remercions Madame BREANT Maître de Recherche au CNRS, Laboratoire Chimie Analytique INSA Lyon, pour le prêt de cette électrode.

10 G. MANNING, U.D. PARKER, R.N. ADAMS
J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 4584 .

11 G. CAUQUIS dans "Organic Electrochemistry"
Marcel Dekker, New York, 1969, p.13.

12 J.M. SAVEANT
Electroanal. Chem., 1971, 29, 87.

13 N.L. WEINBERG et H.R. WEINBERG
Chem. Rev., 1968, 68, 449.

14 S.D.ROSS, N.Y. TRANS
Acad. Sci, ser II, 1968 , 30, 901
Cité par L. EBERSON et H. SCHAFER, "Topic in current chemistry",
Springle-Verlag, New York, 1971, p.71.

15 H. VOLZ et W. LOTSCH
Tetrahedron letters, 1969, 2275.

16 P.H. REINCHENBACHER, M.Y.C. LIU, P.S. SKELL
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 1816.

17 D.E. SMITH et T.G. Mc CORD.
Anal. chem., 1968,40,474.

18 O. VITTORI et M. PORTHAULT
Bull. Soc. Chim., 1973,2610.

19 Notice TACUSSEL Lyon
D.R. CROW et J.V. VESTWOOD Traduit par J. GANDEBOEUF
"Polarographie",Armand Colin, Paris,1971,p.115.

20 Les études de voltampérométrie à tension alternative surimposée ont été réalisées au laboratoire de Monsieur le Professeur PORTHAULT que nous remercions.

21 G. CAUQUIS et D. SERVE
J. Electroanal. Chem., 1972,34, App. 1.

22 D.L. MUCK et E.R. WILSON.,
J. Electrochem. Soc, 1970, 11, 1358.

23 S. ROSS et FINKELSTEIN
J. Org. chem., 1969,34,2923.

24 J.P. COLEMAN et L. EBERSON
J. Chem. Soc. (D) 1971,20,1300.

25 H.J.S. SAND
Phil. Mag, 1901,1,45.

26 P. DELAHAY,"New Instrumental Methods in Electrochemistry",Interscience Publishers Inc., New York,1954, p.132.

27 P. DELAHAY, C.C. MATTAX, T. BERZINS
J. amer. chem. Soc., 1954,76,5319.

28 M. PAUNOVIC
J. Electroanal. chem.,1967,14,447.

29 D.G. PETERS et J.J. LINGANE
J. Electroanal. Chem., 1961,2,1 et 1961, 2,249.

30 W.H. REINMUTH
Anal. Chem., 1961, 33, 322 et 485.

31 D.H. EVANS et P.E. PRICE
J. Electroanal. Chem., 1963,5,77.

32 Methode attribuée à T. KUWANA par C.D. RUSSELL et J.M. PETERSON
J. Electroanal. Chem., 1963,5, 467.
Les autres méthodes sont décrites dans (26) P.208 et (33).

33 R.N. ADAMS
"Electrochemistry at solid electrodes",Marcel Dekker, New York 1969, p.183.

34 A.C. TESTA et W.H. REINMUTH
Anal. Chem.,1961,33,1320.

35 CAUQUIS et SERVE (voir réf. 21).

36 J. COURTOT-COUPEZ et M. le HER
Bull. Soc. Chim., 1970, 1631.

37 G. PETIT et J. BESSIERE
J. Electroanal. Chem.,1971, 31, 393.

38 J.P. BILLON
Bull. Soc. Chim., 1962,863.

39 G.A. FORCIER et J.W. OLVER
Anal. Chem, 1965,37,1447.

40 J.F. O'DONNELL, J.T. AYRES et C.K. MANN
Anal. Chem.,1965,37,1161.

41 J.F. COETZEE
Progress in Physical Organic Chemistry , Vol.4,Interscience Publishers,1967, p.57.

42 J. BIZOT
Bull. Soc. Chim. 1967,p.154.

43 G. CAUQUIS et D. SERVE
Bull. Soc. Chim., 1966, p. 302.

44 J.M. KOLTHOFF et J.F. COETZEE
J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 870.

45 M. FLEICHMANN et D. PLEITCHER
Tetrahedron Letters, 1968, 6255.

46 V.A. PLESKOV
J. Phys. Chem. (URSS), 1948,22,3351.

J.P. BILLON
Bull. Soc. Chim., 1961, p.1784.

47 J.F. COETZEE et CUNNINGHAM
J. amer. Chem. Soc., 1965,87,2529.

48 G. JONES et BOLLINGER,
J. amer. Chem. Soc., 1931,53,411 et 1207.

PARTIE EXPERIMENTALE

Avant d'exposer les conditions expérimentales de nos études voltampérométriques nous analyserons brièvement les critères de pureté des réactifs utilisés et l'influence du choix des électrodes, du solvant et de l'électrolyte support sur les courbes obtenues.

A - Electrodes et cellule .

L'électrode à goutte de mercure ne permet pas d'atteindre des valeurs élevées dans l'échelle des potentiels anodiques puisque son fonctionnement est limité par l'oxydation du mercure. Par contre, le platine, pratiquement inattaquable sera le métal de choix pour les études d'oxydation. Le domaine anodique qu'il permet d'explorer sera limité par l'oxydation soit du solvant soit de l'électrolyte support ajouté pour obtenir une conductibilité suffisante de la solution.

Actuellement de nombreux matériaux (3) présentent un intérêt croissant pour la préparation des électrodes indicatrices. Parmi eux, la place occupée par le carbone vitreux est justifiée par l'obtention d'un domaine d'électroactivité comparable à celui obtenu sur platine poli (35-37). Les caractéristiques des électrodes utilisées au cours de ce travail ont été précedemment reportées (tableau V-1 page 81). Les électrodes à disque sont nettoyées après chaque série d'expériences par polissage sur papier métallographique (Carbinet 600). Les enregistrements les plus reproductibles sont obtenus après avoir fait subir à l'électrode plusieurs balayages de potentiel entre 0 et 2,6 V dans une solution d'électrolyte support. L'électrode de platine du type METROHM E 222, du fait de sa forme particulière, est soumise au traitement préconisé par KOLTHOFF (5).

Sauf indications contraires, les vitesses de rotation des différentes électrodes indicatrices sont fixées à 750 $t.mn^{-1}$.

L'électrode de référence (46) correspond au système Ag/Ag^{+} 10^{-2} M $LiClO_4$ 0,1 M dans l'acétonitrile (électrode à remplissage TACUSSEL type RDJ-10/Ag). Toutes les valeurs des potentiels sont notées par rapport à cette électrode. L'électrode auxiliaire est constituée par un fil de platine (type Pt-16). Elle est séparée de la solution étudiée par une allonge remplie d'électrolyte support.

La cellule d'électrolyse est du type TACUSSEL RM 06 d'une contenance de 100 ml munie d'une jacquette thermostatique. La température est fixée à 25° $\pm$ 0,5 par un cryostat COLORA. La solution étudiée est désoxygénée en envoyant un courant d'azote (qualité U-AIR LIQUIDE) purifié par passage dans une série de flacon contenant l'acide sulfurique, le chlorure de calcium et des tamis moléculaires LINDE 4 Å pour retenir les traces d'humidité et dans un saturateur d'acétonitrile pour éviter de modifier la concentration de la solution étudiée. Un jeu de robinet permet d'envoyer le courant d'azote à la surface de la solution pendant l'enregistrement des courbes.

B - Purification des solvants.

- Les techniques de purification de l'acétonitrile dépendent des auteurs (38-41). Nos premières études électrochimiques ont été effectuées avec un solvant CARLO ERBA (pureté initiale 99%) purifié par deux distillations sur anhydride phosphorique. Ce procédé a le grave inconvénient d'entraîner une perte importante

de produit par formation d'un gel de polymérisation non distillable. Aussi par la suite nous avons adopté la méthode de COETZEE (41).

Le solvant est conservé sur tamis moléculaire MERCK 4 Å .

Le meilleur critère de pureté réside dans l'obtention d'un courant résiduel très faible lors du tracé des courbes intensité-potentiel en présence d'électrolyte support. Les caractéristiques moyennes du solvant peuvent être déterminées par d'autres méthodes analytiques.

- L'acidité libre dosée par n Bu_4NOH en solution 0,1 M dans le propanol correspond à une concentration de 7.10^{-4} M.

- Les spectres I.R. et U.V. du solvant pur ne permettent pas de déceler la présence d'impureté organique telle que le benzène qui se trouve présent dans l'acétonitrile simplement distillé.

- La teneur en eau est au maximum de 5.10^{-2} M. Le dosage est effectué par la méthode de KARL FISCHER avec régénération coulométrique du réactif selon la technique mise au point par BIZOT (42) dans l'étude d'autres solvants.

- Le chlorure de méthylène est purifié par distillations.

- Le nitrométhane (qualité MERCK) est traité selon (43) avant de passer sur une colonne d'alumine préalablement desséchée à l'étuve . Il est conservé sur sulfate de calcium anhydre.

C - Purification des électrolytes indifférents.

L'électrolyte indifférent est selon les produits étudiés soit le perchlorate de tétraéthylammonium soit le tétrafluorobotate de tétraéthylammonium. Ils ont été préparés selon la méthode de KOLTHOFF et COETZEE (44) ou simplement purifiés par double recristallisation dans l'eau et dans l'acétonitrile d'un produit EASTMAN KODAK (en vue d'éliminer toute trace d'ion halogénure présent dans le produit commercial).

Ils sont séchés 12 h à 100°C sous 0,2 mm de mercure. Sauf indications contraires les solutions sont à la concentration 0,1 M.

D - Domaine d'électroactivité.

L'utilisation de Et_4NBF_4 comme électrolyte support (45) permet par rapport au perchlorate de tétraéthylammonium de déplacer la limite d'oxydation d'environ 180 mV sur platine et de 300 mV sur carbone vitreux.

Le domaine d'électroactivité dépend également de la teneur en eau de l'électrolyte support (38). L'addition de faibles quantités d'eau se traduit par un déplacement de la limite anodique aussi bien sur platine que sur carbone vitreux d'environ 100 mV pour une variation de concentration en eau d'un facteur 20.

E - Préparation et critères de pureté des produits étudiés.

- L'iodure de tétraéthylammonium est préparé par neutralisation d'une solution aqueuse à 20% d'hydroxyde de tétraéthylammonium par l'acide iodhydrique. Après évaporation sous vide de la solution, le produit obtenu est recristallisé dans l'eau puis dans l'acétonitrile (2 fois). Il est séché 20 heures à 60°C sous un vide de 0,2 mm de mercure.

Analyse $C_8H_{20}NI$:	Calc. %	C 37,36	H 7,83	N 5,44
	Tr.	37,42	7,84	5,31

- Les sels de tétraéthylammonium des acides étudiés ont été préparés selon la méthode décrite pour l'iodure. Leur pureté est vérifiée par R.M.N., I.R. et titrimétrie. Ils sont légèrement hygroscopiques et doivent être conservés dans un dessicateur.

- Les sels de cesium sont préparés et purifiés selon la technique de REICHENBACHER (6,7).

F - Montage électrique utilisé en voltampérométrie.

Les courbes de voltampérométrie ont été tracées en utilisant le montage classique à trois électrodes. Un potentiostat TACUSSEL (PRT 20-2A) applique à l'électrode indicatrice un potentiel variable par rapport à l'électrode de référence (Ag/Ag^+ 10^{-2} M). Les courbes sont tracées sur un enregistreur TACUSSEL EPL 1. La vitesse de polarisation est habituellement de 0,15 $V.mn^{-1}$. Le courant d'électrolyse est détecté et amplifié par un ensemble U.A.P. 1.

- Les courbes de voltampérométrie à tension alternative surimposée sont tracées avec un ensemble TACUSSEL composé d'un potentiostat (PRT 30-01), d'un pilote U.A.P.3, d'un enregistreur E.P.L.-2.

G - Etude par chronopotentiométrie.

- Le circuit d'électrolyse correspond au modèle décrit dans la littérature (6,7) . Il comprend dans notre cas un potentiostat TACUSSEL (PRT 20-2A) à réponse ultra rapide utilisé en régulateur de courant avec une série de résistance A.O.I.P. de $10^4 \Omega$ comme valeur totale. Les courants d'électrolyse utilisés sont compris entre 50 et 400 µA. Ils sont mesurés avec un milliampéremètre TACUSSEL monté dans le circuit cathodique. Les temps de transition observés sont de l'ordre de quelques dizaines de secondes. On a pu ainsi valablement mesurer le potentiel de l'électrode indicatrice avec un pHmètre TACUSSEL (TS7) associé à un enregistreur EPL 1 muni d'un tiroir TU 11G. Le temps de réponse de ces différents appareils est adapté à l'ordre de grandeur des mesures effectuées.

La cathode est une électrode de platine (Pt-16) plongeant dans la solution à étudier par l'intermédiaire d'une allonge (PDL 1RR) remplie du même électrolyte support. Les potentiels anodiques sont repérés par rapport au système Ag/Ag^+ 10^{-2} M.

L'électrode indicatrice (Pt-10) est "nettoyée" après chaque tracé de courbe en la plongeant successivement dans un bain d'acide nitrique chaud puis dans l'eau et dans l'acétonitrile. Dans ces conditions de prétraitement la reproductibilité des mesures est satisfaisante.

- La surface réelle de l'électrode est déterminée à partir des courbes chronopotentiométriques de réduction soit du ferricyanure de potassium soit de la quinone (29). Pour chaque intensité du courant d'électrolyse, trois courbes sont tracées . Les valeurs moyennes des temps de transition (mesurés selon la méthode de KUWANA (32)) sont transcrites dans le tableau E-1.

Tableau E-1

Constante chronopotentiométrique de réduction sur platine du ferricyanure de potassium.

$i(\mu A)$	120	130	140	150	180	200	300
τ (s)	42,6	44	38,2	33,5	21,4	17,2	6,4
$i\tau^{\frac{1}{2}}(\mu A.s^{\frac{1}{2}})$	785	861	865	866	835	830	760

Compte tenu des paramètres expérimentaux : $C = 10^{-5}$ M.cm^{-3} dans KCl 0,5 M, $D = 8,9.10^{-6}$ cm^2.s^{-1}, $r_o = 2,7.10^{-2}$ cm, R (d'après (31)) = 1,26, n = 1, on obtient en reportant la valeur moyenne $i\tau^{\frac{1}{2}} = 851\ \mu A.s^{-\frac{1}{2}}$ dans l'expression $2i\tau^{\frac{1}{2}}/AC = \pi^{\frac{1}{2}} n FD^{\frac{1}{2}} R$ la valeur $A = 0,266$ cm^2.

De même l'exploitation des courbes chronopotentiométriques dues à la réduction de la quinone (29) en solution dans l'acide sulfurique 1M accède, pour $250 < i < 380\ \mu A$, à la valeur moyenne $i\tau^{\frac{1}{2}} = 1918\ \mu A.\ s^{\frac{1}{2}}$.

Compte tenu des données expérimentales ($C = 1,15.10^{-5}$ M.cm^{-3} et $D = 8,6.10^{-6}$ cm^2.s^{-1}) on en déduit $A = 0,269$ cm^2.

H - Détermination des coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion des sels de tétraéthylammonium des acides suivants a été déterminé : acides méthyl éthylacétique, phénylacétique, diphénylacétique et triphénylacétique. Les valeurs correspondantes n'ont pas été trouvées dans la littérature.

KOLTHOFF (5) a montré que le coefficient de diffusion des ions peut être calculé avec une bonne précision par la relation :

$$D = 2,67.10^{-7}\ \frac{\lambda_o}{Z}$$

λ_o est la conductance équivalente de l'ion étudié à dilution infinie et Z sa charge.

Dans le cas d'un électrolyte $A^+\ X^-$, les conductances équivalentes λ_o^+ et λ_o^- des ions A^+ et X^- sont reliés à dilution infinie par :

$$\Lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^-$$

La détermination de λ_o^- se ramène donc à une détermination de la conductivité Λ_o à dilution infinie des solutions des sels de tétraéthylammonium. La valeur admise pour l'ion Et_4N^+ est $\lambda_o^+ = 85,05$ (47).

Pour un électrolyte fort, la relation donnant la conductivité équivalente en fonction de la concentration est $\Lambda = \Lambda_o - (60,2 + 0,229\ \Lambda_o)\sqrt{c}$. Ainsi en traçant la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$ on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine

détermine la valeur de Λ_o.

La bonne droite obtenue en portant $\Lambda = f(\sqrt{c})$ montre que les sels étudiés dans le tableau E-2 sont complètement dissociés dans l'acétonitrile. Cependant dans le cas de l'ion diphénylacétate la meilleure détermination est obtenue en solution aqueuse . Le coefficient dans l'acétonitrile est calculé en appliquant la loi de STOKE-EINSTEIN : Da = Dw x 2,59.

Tableau E-2

Sel de $\overset{+}{N}Et_4$	Solvant	λ_o ($\Omega^{-1}cm^2$)	D (10^5 $cm^2.s^{-1}$)	travaux antérieurs
$(CH_3)_3C\ CO_2^-$	CH_3CN	85	2,27	2,20 (6)
CH_3>$CH-CH_2-CO_2^-$ CH_3	eau CH_3CN	35,6	0,95 2,36	2,26 (6)
CH_3>$CH-CO_2^-$ C_2H_5	CH_3CN	85	2,27	
$\emptyset\ CH_2\ CO_2^-$	CH_3CN	78	2,09	
$\emptyset_2CH\ CO_2^-$	eau CH_3CN	27,5	0,735 1,9	
$\emptyset_3C\ CO_2^-$	CH_3CN	68,8	1,8	

Vu.
Les membres du jury :

A.LAURENT Président

J.HUET Examinateur

M. PORTHAULT Examinateur

G. CAUQUIS (Université de Grenoble)

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de

Le Directeur de L'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 21 juin 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN